Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

70. Band

Mit 106 Textfiguren

Leipzig und Wien 1937
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Abel
Bala
Beute
Bilge
Breit
Brun
Dosto
Dosto
Eichl
Eichl
Fruh
Herr
Jord
Kailo
Klem
Knap
Kohl
Kohl
Kohl
Kohl
Kolle
Kolle

Inhalt

Seite

Abel E. und *Proisl J.*, Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion II. (Mit 3 Figuren im Text.) 201

Balarew D. (Bearbeitet mit *N. Kolarow*), Die Dampfspannung und die Korngröße. (Mit 3 Figuren im Text.) 318

Beutel E. und *Kutzelnigg A.*, Hell fluorescierendes Zinkoxyd durch teilweise Zersetzung von basischem Zinkcarbonat. (Mit 4 Figuren im Text.) 297

Bilger F., *Halden W.*, *Mayer-Pitsch E.* und *Pestemer M.*, Zur Kenntnis des Fett- und Lipoidstoffwechsels der Hefen V. (Mit 2 Figuren im Text.) 259

Breitenbach J. W. und *Rudorfer H.*, Die Wärmepolymerisation des Styrols in Lösung. (Mit 2 Figuren im Text.) 37

Brunner O. und *Kleinau W.*, Zur Kenntnis der Netzhautstoffe V. . . . 374

Dostal H., Über die Kinetik thermischer Polykondensationsreaktionen. . . 324

Dostal H., Über die Reaktionskinetik der Kettenpolymerisationen. (Mit 6 Figuren im Text.) 409

Eichler H., Über eine katalytische Bildungsreaktion des Resazurins . . . 73

Eichler H., Neue Gesetzmäßigkeiten der Farbenindikatoren 79

Fruhwirth O., Versuche zur Deutung der Assoziation des Wassers, auf Grund dielektrischer Polarisationsmessungen. (Mit einer Figur im Text.) . . 157

Herrmann Z. und *Slonim Ch.*, Beitrag zur Erkenntnis der Bestandteile des Leclanché-Elementes I. (Mit 8 Figuren im Text.) 84

Jorde W., Die thermische Polymerisation von Styrol. (Mit 4 Figuren im Text.) 193

Kailan A. und *Hartel F.*, Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen IV. (Mit 3 Figuren im Text.) 329

Klemenc A. und *Neumann W.*, Über eine nach exakter gasanalytischer Methode durchführbare Bestimmung der Mischung Stickstoffdioxyd—Stickoxyd. (Mit einer Figur im Text.) 273

Knapp W., Über neuartige Ringsysteme III. 251

Kohlrausch K. W. F. und *Pongratz A.*, Studien zum Ramaneffekt LXVI. (Mit einer Figur im Text.) 226

Kohlrausch K. W. F., *Pongratz A.* und *Seka R.*, Studien zum Ramaneffekt LXV. (Mit einer Figur im Text.) 213

Kohlrausch K. W. F. und *Skrabal R.*, Studien zum Ramaneffekt LXIV. (Mit 3 Figuren im Text.) 44

Kohlrausch K. W. F. und *Skrabal R.*, Studien zum Ramaneffekt. LXXI. (Mit 6 Figuren im Text.) 377

Koller G. und *Czerny H.*, Über das Limonin, den Bitterstoff der Orangenkerne II. (Mit 2 Figuren im Text.) 26

Koller G. und *Russ H.*, Über die Konstitution der Solorinsäure. 54

Seite

Krumholz P. und *Krumholz E.*, Zur Kenntnis des Diphenylcarbazons. (Mit 2 Figuren im Text.) 431

Krumholz P. und *Watzek H.*, Über die Autoxydation von Diphenylcarbazon. (Mit 5 Figuren im Text.) 437

Lachs H. und *Grosman A. I.*, Über die Viskosität kupferammoniakalischer Lösungen von Cellulose. (Mit 2 Figuren im Text.) 302

Lindner J., *Wirth W.* und *Zaunbauer B.*, Über aromatische Halogenphosphine und ihre Eignung zur maßanalytischen Wasserbestimmung. (Mit 2 Figuren im Text.) 1

Löbering J. und *Jung K. Ph.*, Die Kinetik polymerer Aldehyde V. (Mit 10 Figuren im Text.) 281

Mladenović M., Über das Resen des Manila-Elemiharzes 276

Mladenović M., Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz IX. 405

Müller W. J. und *Briggs J. Z.*, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXXI. (Mit 13 Figuren im Text.) 113

Pestemer M. und *Fruhwirth O.*, Über die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Systeme: Aceton-Benzol und Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff XI. (Mit 5 Figuren im Text.) 146

Pestemer M. und *Langer T.*, Die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische X. (Mit 3 Figuren im Text) 20

Pestemer M. und *Mayer-Pitsch E.*, Über den Einfluß von Substituenten auf die Ultraviolettabsorption zweier konjugierter Benzolchromophore. (Mit 5 Figuren im Text.) 104

Reitz A. W. und *Skrabal R.*, Studien zum Ramaneffekt LXXII. (Mit 2 Figuren im Text.) 398

Rollett A., Untersuchungen über Azofarbstoffe III. (Mit 6 Figuren im Text.) 425

Skrabal R., Studien zum Ramaneffekt LXXIII. (Mit einer Figur im Text.) 420

Skrabal A. und *Berger A.*, Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf kinetischem Wege 168

Storfer E., Die Fällbarkeit (Flockung) des komplexen Trithioharnstoffcuprochlorides aus seiner wässerigen Lösung 236

Wessely F. und *Jentzsch K.*, Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel V. 30

Über aromatische Halogenphosphine und ihre Eignung zur maßanalytischen Wasserbestimmung

Von

J. Lindner, W. Wirth und B. Zaunbauer

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

Nach vorangegangenen Untersuchungen lassen sich kleine Mengen von Wasser einer genauen quantitativen Bestimmung zuführen, indem man sie auf schwer flüchtige Halogenphosphorverbindungen einwirken läßt und den mit Wasser aufgefangenen Halogenwasserstoff titriert. Als brauchbares Umsetzungsmittel hat sich an erster Stelle das Naphthyl-oxychlor-phosphin bewährt[1], außerdem sind aber noch verschiedene andere Naphthyl- und Tolyl-halogen-phosphine auf ihre Eignung untersucht worden[2]. Als maßgebender Umstand stellte sich heraus, daß die Halogenphosphine zur Erzielung eines einheitlichen Reaktionsverlaufes in flüssiger Form verwendet werden müssen, doch lieferten Aryl-Dichlor-phosphine auch in dieser Form keine brauchbaren Resultate. Die durch hohen Halogengehalt ausgezeichneten Tetrahalogen-phosphine des Naphthalins waren ungeeignet oder minder geeignet, weil die verflüssigten Präparate infolge der hochliegenden Schmelzpunkte freies Halogen und Säure an den Gasstrom abgaben. Bei den tiefer schmelzenden Tolyl-halogen-phosphinen machte sich hauptsächlich bemerkbar, daß infolge innermolekularer Reaktionen, insbesonders bei Lichteinwirkung, offenbar durch Substitutionsvorgänge in der Methylgruppe, schon im trockenen Luftstrom störende Mengen von Halogenwasserstoff auftraten.

[1] J. Lindner, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 2025, Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305; J. Lindner und M. Strecker, diese Z. **53** (1929) 274; J. Lindner, Z. analyt. Ch. **86** (1931) 141; J. Lindner, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935. Im folgenden kurz mit „J. Lindner, Mngr." bezeichnet.

[2] Vgl. a. a. O., ferner J. Lindner mit O. Brugger, A. Jenkner und L. Tschemernigg, diese Z. **53** (1929) 263.

Obgleich sich das Naphthyl-oxychlor-phosphin bei vielfacher Verwendung stets als einwandfreies Reagens erwiesen hatte, wurden in letzter Zeit einige weitere Halogen-phosphine hergestellt und geprüft, teils um vielleicht zu einem noch vorteilhafteren Präparat zu gelangen, teils um einige für die Beurteilung der Phosphine maßgebende Fragen zu klären.

Unter Mitwirkung von B. ZAUNBAUER wurden vor einigen Jahren die den Naphthalinderivaten entsprechenden Diphenylylchlorphosphine (Xenyl-chlorphosphine) hergestellt und untersucht. Ihr Vorteil konnte, gleiche Phosphinreste vorausgesetzt, in einer noch geringeren Flüchtigkeit gelegen sein, außerdem schien eine tiefere Lage der Schmelzpunkte möglich oder wahrscheinlich, weil der Schmelzpunkt des freien Diphenyls 10° unter jenem des Naphthalins liegt, und weil beim Einführen der Phosphingruppe das Auftreten von drei Isomeren möglich ist. Der rein aromatische Diphenylrest konnte möglicherweise, bei hinreichend tief liegendem Schmelzpunkt, die Verwendung des Tetrachlorphosphins zulassen.

Diphenylyl-dichlor-phosphin $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ ist, obzwar in unbefriedigender Ausbeute und unter Überwindung besonderer Schwierigkeiten, bereits von A. MICHAELIS [3] auf dem gewöhnlichen Wege, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden. Es wird als dickölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit beschrieben, die unter 0° allmählich kristallinisch erstarrt und bei etwa +5° wieder schmilzt. Aus dem Dichlor-phosphin wurde von MICHAELIS die phosphinige ($C_{12}H_9 \cdot PO_2H_2$) und die Phosphinsäure ($C_{12}H_9 \cdot PO_3H_2$) des Diphenyls gewonnen.

Für den vorliegenden Zweck wurde das Diphenylyl-dichlorphosphin nach dem Vorgang von A. MICHAELIS, im einzelnen nach den näheren Angaben für die Gewinnung des Naphthyl-dichlorphosphins (s. a. a. O.), hergestellt. Die Ausbeute war wenig befriedigend und es traten beträchtliche Mengen nicht destillierbarer Nebenprodukte auf. Das ölige Reinprodukt erstarrte ohne Abkühlung schon bei Zimmertemperatur. Die Gegenwart verschiedener stellungsisomerer Phosphine verriet sich durch den Mangel eines bestimmten Schmelzpunktes.

Durch Anlagerung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung wurde das hochschmelzende Diphenylyl-tetrachlor-phosphin

[3] Liebigs Ann. Chem. **315** (1901) 51.

und durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das letztere das -oxychlorphosphin erhalten. Dieses hauptsächlich gesuchte Produkt zeigte die erwartete geringe Flüchtigkeit und destillierte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erst bei 220° über, etwa 20° höher als das Naphthylderivat; das erstarrte nicht einheitliche Destillat verflüssigte sich erst zwischen 80 und 90° vollständig, es zeigte daher nicht den gewünschten Vorteil vor dem Naphthyl-oxychlor-phosphin, das schon bei 60° schmilzt.

Für die maßanalytische Wasserbestimmung kommt das Tetrachlor-phosphin wegen des hohen Schmelzpunktes nicht in Betracht. Das Oxychlor-phosphin müßte theoretisch zwar, wie vorausgesetzt wurde, an einen trockenen Luftstrom noch weniger Substanz abgeben, d. h. bei der Wasserbestimmung kleinere Blindwerte ergeben als das Naphthylderivat, praktisch konnte jedoch ein Unterschied kaum erfaßt werden. Der höhere Schmelzpunkt und die schwerere Zugänglichkeit des Präparates sprechen eindeutig für die Beibehaltung des bisher verwendeten Naphthyl-oxychlor-phosphins.

Unter Mitwirkung von W. Wirth wurden in letzter Zeit die Phenyl-chlor-phosphine hergestellt, das Dichlor-phosphin als Grundkörper nach den Angaben von A. Michaelis[4] durch Erhitzen eines Gemisches von Benzol- und Phosphortrichloriddampf. Die Kenntnis der schon von Michaelis beschriebenen Verbindungen konnte durch Ermittlung der Schmelzpunkte von Phenyl-dichlor-phosphin (—51°, unkorr.) und -oxychlor-phosphin (+1°, unkorr.) ergänzt werden, außerdem wurde das Auftreten einiger Anlagerungsverbindungen, und zwar $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$, $C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2$ und $C_6H_5PCl_4 \cdot PCl_5$ beobachtet. Für die Beurteilung der Halogen-phosphine bezüglich ihrer Verwertbarkeit zur Wasserbestimmung haben sich bei der Untersuchung der Phenylderivate mehrere wichtige Feststellungen ergeben.

Phenyl-tetrachlor-phosphin weist einen nutzbaren Chlorgehalt von 57% gegenüber 29% beim Naphthyl-oxychlor-phosphin auf, zugleich einen Schmp. von +73° gegenüber +143° beim Naphthyl-tetrachlor-phosphin[5]. Gegenüber Tolyl-tetrachlor-phosphin[6] ließ ferner der rein aromatische Phenylrest ein starkes Zurücktreten der innermolekularen Chlorierungsvorgänge erwarten.

[4] Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 280.

[5] J. Lindner und M. Strecker, diese Z. **53** (1929) 274.

[6] J. Lindner mit O. Brugger, A. Jenkner und L. Tschemernigg, diese Z. **53** (1929) 263.

Der Versuch lehrte indessen, daß die beiden lockerer gebundenen Chloratome des Tetrachlor-phosphinrestes auch in diesem Falle schon bei der notwendigerweise einzuhaltenden Temperatur von etwa 100° (s. u.) beträchtliche Störungen durch Auftreten von freiem Chlor und Chlorwasserstoff verursachen. Lichtwirkung ruft ein stärkeres Hervortreten des Chlorwasserstoffes auf Kosten des freien Chlors hervor. Es scheint damit erwiesen zu sein, daß Tetrahalogen-phosphine wegen des locker gebundenen Halogens allgemein für genaue Wasserbestimmungen nicht verwendbar sind.

Phenyl-oxychlor-phosphin könnte zufolge der tiefen Lage des Schmp. (+1°) selbst noch bei Zimmertemperatur für Wasserbestimmungen verwendbar sein, wodurch eine wesentliche Vereinfachung der Vorrichtung ermöglicht würde. Zugleich würden die geringen Zersetzungsreaktionen bei tieferen Temperaturen noch mehr in den Hintergrund treten. Es läßt sich ferner schwer entscheiden, wieviel von den kleinen Spuren saurer Substanz, die Naphthyl-oxychlor-phosphin bei der üblichen Versuchstemperatur von 105° an den trockenen Luftstrom abgibt, auf Verflüchtigung und wieviel auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen sind. Der Vergleich mit dem Phenylderivat, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 140°, um 60° tiefer als das Naphthylderivat, überdestilliert, verschaffte einen besseren Einblick in diese Frage, ließ aber die Wichtigkeit der geringen Flüchtigkeit klar und eindeutig hervortreten.

Versuche zur Vornahme von Wasserbestimmungen lehrten, daß Temperaturen unter 100° trotz der erforderlichen Dünnflüssigkeit des Phenyl-oxychlor-phosphins deshalb nicht eingehalten werden können, weil die Fortleitung des Chlorwasserstoffes zu lange Zeit beansprucht. Geht man zu höheren Temperaturen über, so macht sich störend bemerkbar, daß das leichter flüchtige Phosphin im dauernden Luftstrom in den oberen, kühleren Teil des Phosphinapparates hinaufdestilliert. Je nach der Temperatur der Leitungsröhren werden ferner durch den trockenen Luftstrom größere Mengen saurer Substanz bis in die Vorlage mit Wasser mitgeführt, so daß die Blindwerte fast um zwei Zehnerpotenzen höher liegen als beim Naphthylderivat. Die Verflüchtigung unzersetzten Phosphins äußert sich darin augenscheinlich.

Durch diese Feststellungen ist an der bisherigen Versuchsanordnung sowohl die Versuchstemperatur von etwa 105—110°

als auch die Auswahl des Naphthyl-oxychlor-phosphins aus der Reihe der Halogenphosphine als vorteilhaft und zweckentsprechend erwiesen, letzteres mit Rücksicht auf den Naphthylrest wegen der leichten Zugänglichkeit und geringen Flüchtigkeit des Präparates und mit Rücksicht auf den Oxychlorphosphinrest wegen der hinreichenden Beständigkeit des Restes im trockenen Luftstrom.

Von den untersuchten Phosphinen dürfte das schwer zugängliche Diphenylyl-oxychlor-phosphin für eine praktische Verwertung überhaupt nicht in Betracht kommen. Das Phenyloxychlor-phosphin und vielleicht auch das -tetrachlor-phosphin könnte für die Bestimmung größerer Wassermengen, bei geringeren Ansprüchen an Genauigkeit und bei entsprechender Anpassung des Phosphinapparates an das leichter flüchtige Reagens, Anwendung finden. Für die Vornahme genauer Mikro-Wasserbestimmungen kann zweckmäßigerweise von den bisher untersuchten Präparaten nur das Naphthyl-oxychlor-phosphin empfohlen werden.

Experimenteller Teil.

A) Diphenylyl-halogen-phosphine

(mit Benno Zaunbauer).

Die Herstellung des Dichlor-phosphins wurde nach den Angaben für die Gewinnung des Naphthyl-dichlor-phosphins[7] vorgenommen. 500 *g* frisch destilliertes Diphenyl wurden mit 200 *g* (berechnet 446 *g*) Phosphortrichlorid und 66 *g* frisch bereitetem Aluminiumchlorid in zwei Partien versetzt und im ganzen 2 Tage erhitzt. Der Überschuß an Diphenyl war rein probeweise genommen, es sollte bei Bewährung der Präparate in weiteren Versuchen durch Änderung der Mengenverhältnisse die günstigste Voraussetzung für die Synthese ermittelt werden. Trotz des angegebenen Verhältnisses wurde rund $^1/_6$ des Phosphortrichlorids unverändert zurückgewonnen. Nach Entfernung des Trichlorids durch Abdestillieren wurde erschöpfend mit Toluol extrahiert. Die Destillation der Lösung lieferte etwa 200 *g* unverändertes Diphenyl und 22 *g* Dichlor-phosphin, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei neuerlicher Destillation gegen 200° überging. Das gelbliche, ölige Destillat erstarrte allmählich kristallinisch.

Der reichliche Destillationsrückstand erstarrte im Kolben in der Kälte zu einer steinharten Masse. Es waren darin mit Wahrscheinlichkeit sekundäre Reak-

[7] S. Anm. 1.

tionsprodukte, entweder vom Aufbau $(C_{12}H_9)_2PCl$ oder $C_{12}H_8(PCl_2)_2$, anzunehmen. Ein Einblick in die Zusammensetzung hätte mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute an Dichlor-phosphin ein Interesse geboten und Schlüsse auf die zweckmäßige Leitung der Synthese ermöglicht.

Die Bestimmung des Halogen- und Phosphorgehaltes hätte das Vorherrschen des einen oder anderen Verbindungstyps anzeigen können; der Phosphorgehalt blieb aber selbst gegen die Verbindung $(C_{12}H_9)_2PCl$ stark zurück und der beträchtliche Aluminiumgehalt der Masse gestattete insbesonders keine Schlußfolgerungen nach dem Halogengehalt. Auch Versuche, durch Umsetzen der Masse mit Lauge zu einer phosphinigen oder einer Phosphinsäure oder einem Salz zu gelangen und aus dem Phosphorgehalt dieser Verbindungen Schlüsse zu ziehen, mußten aufgegeben werden, weil analysierbare Substanzen nur in geringer Menge zu gewinnen und daher für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes im ganzen nicht maßgebend waren.

Das durch Destillation rein erhaltene Diphenylyl-dichlor-phosphin $C_{12}H_9 \cdot PCl_2$ schmilzt allmählich und enthält daher Stellungsisomere, auf deren Trennung jedoch nicht ausgegangen wurde. Die Gesamtmenge wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit etwas überschüssigem Chlor, ebenfalls in Tetrachlorkohlenstofflösung, versetzt. Das Diphenylyl-tetrachlor-phosphin $C_{12}H_9 \cdot PCl_4$ schied sich zum Teil sofort aus; durch Abdestillieren des Lösungsmittels, zum Schluß unter Evakuieren bei 95°, wurde es in Form einer weißen Kristallmasse erhalten. Da die Verwendung des Tetrachlor-phosphins wegen der hohen Schmelztemperatur nicht in Betracht kam, wurde die Gesamtmenge auf das Diphenylyl-oxychlor-phosphin weiter verarbeitet. Während bei der präparativen Herstellung größerer Mengen von Oxychlorphosphinen die Umsetzung von Tetrachlor-phosphin mit Phosphinsäure nach der Gleichung:

$$2\,Ar \cdot PCl_4 + Ar \cdot PO(OH)_2 = 3\,Ar \cdot POCl_2 + 2\,HCl$$

zweckmäßig ist, wurde hier der ältere Vorgang von A. MICHAELIS[8] bevorzugt, Umsetzung mit Schwefeldioxyd nach der Gleichung:

$$Ar \cdot PCl_4 + SO_2 = Ar \cdot POCl_2 + SOCl_2.$$

Das Tetrachlor-phosphin verflüssigte sich im warmen Ölbad beim Durchleiten von trockenem Schwefeldioxyd allmählich. Zweimalige Vakuumdestillation lieferte 20 *g* des reinen Diphenylyl-oxychlorphosphins, $C_{12}H_9 \cdot POCl_2$, die unter 10—11 *mm* Druck bei 220° übergingen und kristallinisch erstarrten. Die schwach gelblichgrau gefärbte Masse begann schon unter 70° zu schmelzen, vollständige Verflüssigung trat bei etwa 90° ein.

[8] Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 302 und **293** (1896) 205.

Bei der Untersuchung des Präparates auf seine Eignung zur Wasserbestimmung kam es hauptsächlich auf die Feststellung der im Blindversuch auftretenden Säuremengen, daher auf Bestimmung der Spuren von saurer Substanz an, die unter den Bedingungen der Analyse an einen vollständig trockenen Luftstrom abgegeben werden. Die Einrichtung zur Untersuchung entsprach der von J. LINDNER[9] angegebenen, bei der Prüfung des Naphthyl-oxychlor-phosphins verwendeten, bestehend aus Gasometer mit konstantem Druck[10] → Regulierventil[11] → Waschflasche mit Schwefelsäure als Blasenzähler → Röhre mit Calciumchlorid → Behälter für Phosphorpentoxyd → Phosphinapparat → Vorlage mit Wasser. Der Behälter mit Phosphorpentoxyd muß zur Vermeidung einer Fehlerquelle mit dem Phosphinapparat verschmolzen sein.

Zum Vergleich wurden die Bestimmungen mit Naphthyl-oxychlor-phosphin mit der gleichen Apparatur wiederholt. Die geringsten erreichten Säurewerte, ausgedrückt in cm^3 $n/100$ Lauge auf 1 Stunde bei der Stromstärke von 200 cm^3 in 1 Stunde, waren für beide Präparate 0·006—0·007 cm^3 bei 105° bis 106°, 0·09—0·10 cm^3 bei 159° entsprechend 0·0005—0·0006 mg bzw. 0·008—0·009 mg Wasser. Die Werte sind von gleicher Größenordnung, aber doch etwas höherliegend als die von LINDNER a. a. O. gefundenen, verursacht durch irgend eine Unvollkommenheit in der Apparatur, z. T. vielleicht durch nicht beachtete höhere Zimmertemperatur (vgl. u. Tabelle 1, 3 und 4). Wesentlich ist die gleiche Höhe beider Werte bei gleichen Versuchsbedingungen und besonders das gleiche Ansteigen bei höheren Temperaturen, womit die zu erwartende gleiche Beständigkeit beider Verbindungen erwiesen ist. Ein merklicher Vorteil des Diphenylderivates trat nicht in Erscheinung, wie sich auch bei der praktischen Durchführung von Wasserbestimmungen kein Vorteil ergab.

B) Phenyl-halogen-phosphine

(von WOLFGANG WIRTH).

Herstellung und Eigenschaften der Phosphine.

Die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion liefert das Phenyl-dichlorphosphin nach den Befunden von A. MICHAELIS[12] in sehr schwacher

[9] Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305, s. S. 317.
[10] Vgl. J. LINDNER, Mikrochem. **13** (1933) 313.
[11] Vgl. J. LINDNER, Chem.-Ztg. **55** (1931) 308.
[12] Liebigs Ann. Chem. **293** (1896) 197.

Ausbeute. Besser gelingt die Synthese auf thermischem Wege durch Erhitzen von Benzol- und Phosphortrichloriddampf auf 600° [13] nach der einfachen Gleichung:

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Den gleichen Vorgang wählten auch J. A. C. Bowles und C. James [14]. Ich bediente mich zur Herstellung eines improvisierten Apparates, der durch die nebenstehende Abbildung wiedergegeben wird.

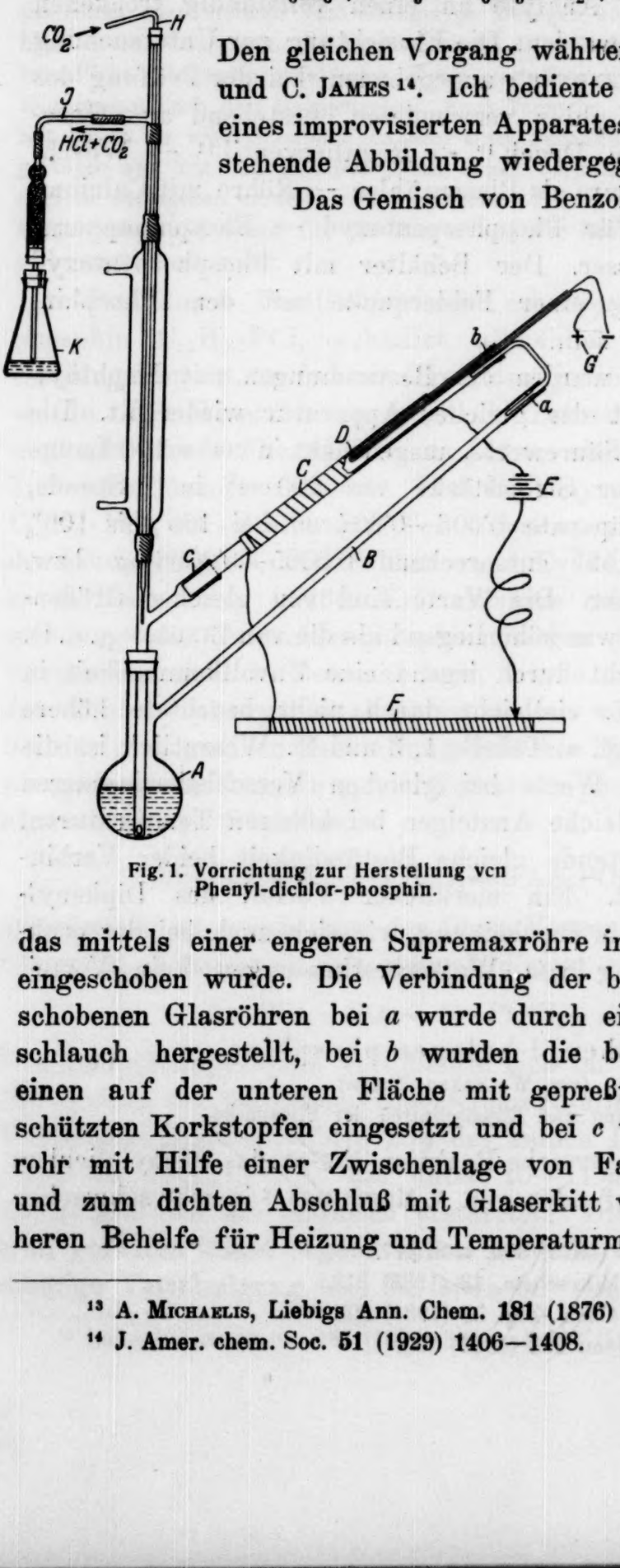


Fig. 1. Vorrichtung zur Herstellung von Phenyl-dichlor-phosphin.

Das Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid wurde im Kolben *A* zum Sieden erhitzt. Der Dampf gelangte durch das enge Rohr *B* in das weite, mit Absicht absteigend angeordnete Rohr *C* und durch dieses erst in den Kühler. Das Rohr *C* aus Supremaxglas wurde mit Hilfe einer Wickelung von Cekasdraht elektrisch auf 600° erhitzt. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement *D*, das mittels einer engeren Supremaxröhre in den Reaktionsraum eingeschoben wurde. Die Verbindung der beiden ineinander geschobenen Glasröhren bei *a* wurde durch ein Stück Kautschukschlauch hergestellt, bei *b* wurden die beiden Röhren durch einen auf der unteren Fläche mit gepreßtem Faserasbest geschützten Korkstopfen eingesetzt und bei *c* wurde das Supremaxrohr mit Hilfe einer Zwischenlage von Faserasbest eingesetzt und zum dichten Abschluß mit Glaserkitt verschmiert. Die näheren Behelfe für Heizung und Temperaturmessung nach Angabe

[13] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 280 und **293** (1896) 196.
[14] J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1406—1408.

der Abbildung waren: *E* Stromquelle (Lichtstrom), *F* Regulierwiderstand, *G* die beiden Pole des Thermoelementes, die zu einem Millivoltmeter führten. Durch das Rohr *H* wurde während des Versuches trockenes Kohlendioxyd in den Apparat geleitet, das durch *J* entwich und den auftretenden Chlorwasserstoff in die Vorlage *K* mit Wasser überführte. Durch Titration des Inhaltes konnte der Verlauf der Reaktion verfolgt werden.

190 cm^3 Benzol und 190 cm^3 (= 300 *g*) Phosphortrichlorid wurden in dieser Vorrichtung 20 Stunden lang behandelt. Nach Abdestillieren der unveränderten Ausgangskörper wurde das Phenyl-dichlor-phosphin bei gewöhnlichem Druck (221°) überdestilliert; Ausbeute 123 *g*.

Das ölige Destillat konnte in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther nach Überwindung hartnäckiger Unterkühlungserscheinungen zum Erstarren gebracht werden und schmolz wieder bei —51° (unkorr.).

Die Überführung in das Tetrachlor-phosphin wurde durch Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung, die Überführung in das Oxychlor-phosphin durch Mischen von Tetrachlorphosphin mit Phosphinsäure (s. o.) nach den Angaben J. Lindners vorgenommen[15]. Der Schmelzpunkt des Tetrachlor-phosphins wird schon von Michaelis[16] zu +73° angegeben. Das ölige Oxychlorphosphin, durch Destillieren bei gewöhnlichem Druck (258°) und hierauf im Vakuum (140° bei 11 *mm* Druck) gereinigt, konnte in Eis-Kochsalzmischung selbst bei vielstündiger Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden. Erst bei Kühlung mit fester Kohlensäure trat Kristallisation ein. Der Schmelzpunkt ergab sich darauf zu +1° (unkorr.).

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Phenyl-dichlorphosphin schied sich aus der Tetrachlorkohlenstofflösung ein gelblicher kristallisierter Niederschlag aus, der auch in mehr Lösungsmittel unlöslich war und nicht die Eigenschaften des Tetrachlorphosphins zeigte. Vollkommene Verflüssigung trat in der beiderseitig zugeschmolzenen Schmelzpunktkapillare erst oberhalb 200° ein. Der Körper konnte unter Anwendung besonderer Maßnahmen trotz seiner Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden:

---

[15] Vgl. z. B. J. Lindner, Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305, s. S. 327.

[16] Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 295.

0·5629 *g* Sbst.: 0·3436 *g* CO_2, 0·0578 *g* H_2O (Verbrennung nach Liebig).
0·6140 *g* „ 1·7211 *g* AgCl (Quantitative Zersetzung mit H_2O und Fällung mit $AgNO_3$).
0·4689 *g* Sbst.: 0·2222 *g* $Mg_2P_2O_7$ (Oxydationsschmelze mit KOH und KNO_3 im Silbertiegel).

$C_6H_5PCl_4$. Ber. C 28·81, H 2·01, Cl 56·74, P 12·41.
$C_6H_5PCl_4 \cdot PCl_5$ „ „ 15·71, „ 1·10, „ 69·64, „ 13·54.
Gef. „ 16·65, „ 1·15, „ 69·34, „ 13·20.

Die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_5PCl_4 \cdot PCl_5$ erfordert die Gegenwart von Phosphorpentachlorid, die grundsätzlich drei Erklärungen zuließe: *a)* Zersetzung von Phosphin nach: $C_6H_5PCl_4 + Cl_2 = C_6H_5Cl + PCl_5$; *b)* Vorhandensein von restlichem Phosphortrichlorid im destillierten Dichlor-phosphin und Überführung in das Pentachlorid oder *c)* nach den Angaben von MICHAELIS[17] als wahrscheinlichste Erklärung anzunehmen, Gegenwart von freiem Phosphor im Präparat und Überführung in Pentachlorid bei der Chloreinwirkung.

Die Existenz der angenommenen molekularen Verbindung konnte auf folgende Weise nachgewiesen werden. Von Phenyltetrachlor-phosphin, Phosphortrichlorid und Chlor wurden äquimolekulare Mengen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst:

1. 1·4 *g* $C_6H_5PCl_4$,
2. 0·77 *g* PCl_3,
3. 0·39 *g* Cl_2.

Nach der Vermischung der Lösungen 1 und 2 bildete sich kein Niederschlag, nach Zugabe der Chlorlösung 3 fiel ein fast weißer Niederschlag aus. Dieser wurde auf einem Glasfilter unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit reinem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und bei 100° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe von diesem befreit. Aus dem Filtrat wurde ebenfalls der Tetrachlorkohlenstoff, zuletzt im Vakuum, abdestilliert.

Das Gewicht des entstandenen Körpers betrug: 2·44 *g*
Das Gewicht des Rückstandes aus dem Filtrat: 0·19 *g* } 2·63 *g*
1·4 *g* $C_6H_5PCl_4$ + 0·77 *g* PCl_3 + 0·39 *g* Cl_2 gibt: 2·56 *g*

Da die Wägungen mit Rücksicht auf die Natur der Substanzen auf einer guten Tarawaage vorgenommen worden waren, konnte die Übereinstimmung als befriedigend und die Bildung des Körpers $C_6H_5PCl_4 \cdot PCl_5$ als erwiesen betrachtet werden.

Die Abspaltung von Phosphorpentachlorid aus dem Phosphin bei der Chloreinwirkung nach Vorgang *a)* war unter den ge-

[17] Liebigs Ann. Chem. **181** (1876) 286 und **293** (1896) 211.

gebenen Umständen nicht wahrscheinlich. Tatsächlich trat jedoch auch bei der Einwirkung von Chlor auf die Lösung von Tetrachlor-phosphin in Tetrachlorkohlenstoff ein gelber kristallinischer Niederschlag ähnlichen Aussehens auf. Dieser konnte als Anlagerungsverbindung von Chlor an Tetrachlor-phosphin, $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$, erkannt werden. Bei dem Versuch, diesen Körper, wie den vorher beschriebenen, im Vakuum unter Erwärmen vom Tetrachlorkohlenstoff zu befreien, verlor er die gelbe Farbe und wurde rein weiß; der Rückstand hatte einen Schmp. von $+73^0$. Eine Chlorbestimmung aus 0·1141 *g* des Rückstandes durch quantitatives Zersetzen mit Wasser und Fällen mit Silbernitratlösung ergab 0·2594 *g* AgCl; daraus berechnen sich 56·22% Chlor. Phenyltetrachlor-phosphin schmilzt bei $+73^0$ und enthält 56·76% Chlor. Der Rückstand war also Phenyl-tetrachlor-phosphin, während es sich bei dem in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen gelben Körper um ein Chloranlagerungsprodukt handeln mußte.

Zum Nachweis wurde Phenyl-tetrachlor-phosphin nochmals in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor behandelt und der abgeschiedene Körper durch Zentrifugieren in Chloratmosphäre vom anhaftenden Tetrachlorkohlenstoff befreit. Durch das lockere Präparat wurde nun in einer geeigneten Vorrichtung ein vollkommen trockener Luftstrom (P_2O_5) geleitet. Der Körper verlor hiebei schon bei Zimmertemperatur allmählich das angelagerte Chlor und die gelbe Farbe. Der Luftstrom wurde zur Bestimmung des Chlors in Kaliumjodidlösung geleitet. Für 0·8435 *g* des Körpers wurden 49·02 cm^3 $n/10$ $Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht; die Titration ergab also 20·61% Chlor, während der Körper $C_6H_5PCl_4 \cdot Cl_2$ für zwei Chloratome theoretisch 22·10% fordert. Der etwas zu tiefe Wert erklärt sich in befriedigender Weise eben durch die lockere Bindung der angelagerten Chloratome.

Brom bildet mit Phenyl-tetrachlor-phosphin einen analogen, rotbraun gefärbten Körper $C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2$ [18], der in Tetrachlorkohlenstoff noch schwerer löslich ist. Das Filtrat des Chloranlagerungsproduktes gibt daher mit Brom noch einen Niederschlag. An einen trockenen Luftstrom wird das angelagerte Brom, auch bei Temperaturen von über 100^0, nur sehr langsam abgegeben, so daß eine Brombestimmung auf dem oben beschriebenen Wege nicht möglich war. Beim Zersetzen des Körpers

[18] A. Michaelis beschreibt einen Körper $C_6H_5PCl_2 \cdot Br_4$; s. Liebigs Ann. Chem. 181 (1876) 301.

mit Wasser wird dagegen das angelagerte Molekül Brom als solches wieder abgespalten. Zur Bestimmung des Broms wurde daher eine Probe des Körpers mit Wasser zersetzt und das Brom aus einer Destillationsapparatur mit Schliffen überdestilliert. Im Destillat fand sich jedoch zu wenig Brom, im Rückstand dagegen, durch Titration bestimmt, ein zu hoher Gesamtgehalt an Säure. Dies deutet darauf hin, daß bei der Siedehitze im Destillationskolben ein Teil des Broms für eine Kernbromierung verbraucht wird, etwa nach dem Vorgang:

$$C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5PO(OH)_2 + 4\,HCl + Br_2 \text{ und}$$

$$C_6H_5PO(OH)_2 + Br_2 = C_6H_4Br \cdot PO(OH)_2 + HBr.$$

Die Gesamtmenge des angelagerten Broms konnte jedoch quantitativ gefaßt und bestimmt werden, indem der Bromkörper unmittelbar mit wäßriger Lösung von Jodkali umgesetzt wurde. Auf 1·2181 *g* des Präparates wurden 58·75 cm^3 $n/10$ Thiosulfatlösung für die Titration des frei gemachten Jods verbraucht, wonach der Gehalt an angelagertem Brom 38·54% beträgt. Ein Körper von der Formel $C_6H_5PCl_4 \cdot Br_2$ enthält theoretisch 39·01% Brom.

Der Bromkörper schmolz im beiderseitig geschlossenen Glasröhrchen bei 134° und erstarrte beim Abkühlen wieder. Bei einer Wiederholung der Bestimmung lag der Schmelzpunkt bedeutend tiefer, auch erstarrte die Schmelze nach längerer Zeit nur mehr teilweise.

Eignung der Phenyl-halogen-phosphine zur Wasserbestimmung.

Beim *Phenyl-tetrachlor-phosphin* war nach den einleitenden Bemerkungen das Verhalten im trockenen Luftstrom von vorwiegendem Interesse. Versuche zur tatsächlichen Verwertung bei Wasserbestimmungen konnten auf Grund dieser Vorversuche unterlassen werden. Die Einrichtung für die Untersuchung entsprach der oben beim Diphenylylderivat angegebenen. Zur Erwärmung des Phosphinapparates diente als Ölbad anfangs ein Blechgefäß mit dunklem Öl (Versuche nach Tabelle 1), später, um eine allfällige Lichtwirkung deutlicher zur Geltung zu bringen, ein Glasgefäß mit reinem Paraffinöl (Versuche nach Tabelle 2).

Die Überführung von Säure aus dem Phosphinapparat in die Vorlage mit Wasser wurde zunächst bei einer Ölbadtemperatur von rund 105° untersucht, in Übereinstimmung mit den älteren Untersuchungen des Naphthyl-oxychlor-phosphins. Die

Versuche 1 bis 5 nach Tabelle 1 zeigen die nach längeren Vorversuchen erreichten niedrigsten Werte, Säuremengen entsprechend 0·06 bis 0·08 cm^3 $n/100$ Lauge in 1 Stunde bei einer Stromstärke

Tabelle 1.

Phenyl-tetrachlor-phosphin, Verhalten im trockenen Luftstrom.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur	Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Anmerkung
			im Ganzen	in 1 Stunde	
1	21·25	105—106°	1·86	0·0875	
2	10·0	105—106°	0·785	0·0785	Tag
3	14·25	105—106°	0·945	0·0663	Nacht
4	10·0	105—106°	0·825	0·0825	Tag
5	13·5	105—106°	0·840	0·0622	Nacht
6	8·0	125—126°	2·190	0·2725	
7	15·25	125—126°	4·120	0·2721	
			Verbrauchte cm^3 $n/10$ $Na_2S_2O_3$-Lösung		
8	7·0	125—126°	0·040	0·0056	Im V-Röhrchen
9	15·0	135—136°	0·094	0·0062	KJ-Lösung zur
10	14·75	135—136°	0·080	0·0055	Aufnahme von Cl_2
			cm^3 $n/100$ Lauge		
11	8·0	135—136°	3·315	0·4144	
12	13·83	135—136°	5·350	0·3600	

Tabelle 2.

Phenyl-tetrachlor-phosphin, Verhalten im trockenen Luftstrom.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur	Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Anmerkung
			im Ganzen	in 1 Stunde	
1	5·75	135—136°	3·650	0·6340	Tag, diffuses Zimmerlicht
2	16·0	135—136°	7·250	0·4531	Nachtversuch
3	6·0	135—136°	12·135	2·0225	Phosphin im Sonnenlicht
			Verbrauchte cm^3 $n/10$ $Na_2S_2O_3$-Lösung		
1*a*	5·75	135—136°	0·030	0·00521	Anmerkung wie 1
2*a*	16·0	135—136°	0·086	0·00537	„ „ 2
3*a*	6·0	135—136°	0·008	0·00133	„ „ 3

von 200 cm^3 in der Stunde. (Diese Stromstärke wurde auch bei allen folgenden Versuchen und auch bei den Wasserbestimmungen genau eingehalten.) Der Unterschied zwischen den bei Tag und Nacht bestimmten Werten konnte auf eine geringe Lichteinwirkung oder wahrscheinlicher auf Verschiedenheit der Zimmertemperatur zurückzuführen sein. Die Werte betragen etwa das 50fache von jenen des Naphthyl-oxychlor-phosphins nach LINDNER; sie steigen bei Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 125—126° bzw. 135—136° auf ein Mehrfaches an (Vers. 6, 7 und 11, 12). Es spricht dies für den Ablauf einer Zersetzungsreaktion, wofür der Dissoziationsvorgang $C_6H_5PCl_4 = C_6H_5PCl_2 + Cl_2$ und ein damit verbundener Substitutionsvorgang $C_6H_5 - + Cl_2 = C_6H_4Cl - + HCl$ am nächsten lag. Tatsächlich ließ sich auch, neben den gesteigerten Mengen von Säure, freies Chlor im Luftstrom nachweisen und durch Auffangen mit Jodkalilösung bestimmen (Tabelle 1, Vers. 8—10).

In den folgenden Versuchen nach Tabelle 2 mit Verwendung eines durchsichtigen Ölbades kommt der Einfluß der Belichtung des Phosphins eindeutig zur Geltung. Die auftretende Säure stieg, wenn der Apparat in unmittelbares Sonnenlicht gestellt wurde (Vers. 3), auf etwa den 5-fachen Wert an. Von großem Interesse sind auch die in Vers. 1*a* bis 3*a* gleichzeitig bestimmten Chlormengen, die durch Anschalten einer zweiten Vorlage mit Kaliumjodidlösung an die erste mit wenig Wasser genügend vollständig erfaßt werden konnten. Dem starken Ansteigen der Säureentwicklung bei Belichtung entspricht eine Abnahme im Auftreten von Chlor in der Vorlage. Es wäre dies so auszulegen, daß photochemisch hauptsächlich der Substitutionsvorgang beeinflußt wird. Feststehend ist jedenfalls, daß die Lichtwirkung die Substitution maßgebend beschleunigt, möglicherweise ist aber außerdem auch eine Beschleunigung durch den Halogen-phosphinrest anzunehmen, da das Chlor auch im Dunkeln überwiegend in Form von Chlorwasserstoff entweicht.

Während der Dauerversuche mit dem Phenyl-tetrachlor-phosphin mußte der Phosphinapparat öfters gereinigt und neu beschickt werden, da nach längerer Verwendung so viel Phosphin in den engen oberen Teil des Apparates hinaufdestilliert war, daß Gefahr für eine Verlegung der Kanäle bestand.

Das tiefschmelzende *Phenyl-oxychlor-phosphin* bot im Sinne der Einleitung die Möglichkeit, die Durchführung von Wasserbestimmungen bei tieferen Temperaturen zu versuchen. Vorversuche über die Mitführung von saurer Substanz durch den Luft-

strom im blinden Versuch boten auch insoferne Interesse, als bei den tiefen Temperaturen die tatsächliche Verflüchtigung von Phosphin vor der Wirkung von Zersetzungsreaktionen maßgebend hervortreten mußte.

Mehrfache Vorversuche mit der oben skizzierten Vorrichtung ließen in Gesamtheit ein regelmäßiges Schwanken der Säurewerte im obigen Sinne mit der Zimmertemperatur, ferner ein Ansteigen der Werte bei höherer Ölbadtemperatur des Phosphins hervortreten. Um den Einfluß der Temperatur richtig und zahlenmäßig zu erfassen, wurden vergleichende Versuche mit Phenyl- und Naphthyl-oxychlor-phosphin unter Verwendung eines entsprechend vervollkommneten Apparates durchgeführt.

Ein vereinfachter Phosphinapparat wurde mit einer auf 30 *cm* verlängerten Ableitungsröhre ausgestattet, die waagrecht und mit dem Ende senkrecht durch ein Luftbad mit Thermoregulator geführt wurde. In diesem Luftbad wurde die Temperatur eingestellt, für die die Verflüchtigung des Phosphins bestimmt werden sollte. Das knapp anschließende Bad für den Phosphinapparat wurde auf höhere Temperatur erwärmt. Das Ableitungsrohr war mit einer abnehmbaren Spitze versehen, die in die Vorlage mit Wasser tauchte und bei der Titration der übergeführten Säure nachgespült wurde.

Tabelle 3 und 4 enthalten die Ergebnisse dieser „Flüchtigkeits"-Bestimmungen, die maßgebenden Temperaturen der Ab-

Tabelle 3.

Phenyl-oxychlor-phosphin, Verflüchtigung.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur		Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Dampfdruck in *mm* Hg
		im Ölbad	in der Ableitung	im Ganzen	in 1 Stunde	
1	13·5	95—96°	85—89°	29·410	2·1780	
2	8·5	95—96°	85—89°	17·370	2·0340	0·61
3	14·0	75—76°	67—68°	10·375	0·7410	
4	9·0	75—76°	67—68°	7·425	0·8250	
5	38·0	75—76°	67—68°	20·700	0·5447	0·16
6	9·16	75—76°	67—68°	5·050	0·5512	
7	13·5	75—76°	67—68°	8·655	0·6411	
8	14·0	75—76°	44—45°	2·665	0·1903	0·057
9	8·5	75—76°	44—45°	1·685	0·1982	
10	8·16	75—76°	44—45°	1·835	0·2247	
11	15·0	75—76°	15—20°	0·465	0·0310	
12	9·5	75—76°	15—20°	0·390	0·0410	
13	14·5	75—76°	15—20°	0·550	0·0379	
14	46·0	75—76°	15—20°	1·580	0·0343	0·010

leitungsröhre wie auch die des Phosphinapparates. Die Werte stehen bei den verschiedenen Temperaturen in angenähert gleichem Verhältnis und betragen für das Phenylderivat das 60- bis 90fache von jenen der Naphthylverbindung.

Führt man die Menge der übergeführten Säure ausschließlich auf unzersetzt verflüchtigtes Phosphin zurück, so

Tabelle 4.

Naphthyl-oxychlor-phosphin, Verflüchtigung.

Nr.	Dauer in Stunden	Temperatur		Verbrauchte Lauge in cm^3 $n/100$ Lösung		Dampfdruck in *mm* Hg
		im Ölbad	in der Ableitung	im Ganzen	in 1 Stunde	
1	14·33	98—99°	88—89°	0·375	0·0261	
2	7·5	98—99°	88—89°	0·230	0·0306	
3	14·5	98—99°	88—89°	0·355	0·0245	0·0074
4	45·0	75—76°	44—45°	0·115	0·00255	
5	71·0	75—76°	44—45°	0·150	0·00210	0·00063
6	61·66	75—76°	15—20°	0·0375	0·000608	0·00018
7	54·0	75—76°	15—20°	0·0350	0·000648	
8	65·0	105°	15—20°	0·0975	0·00150	
9	73·0	105°	15—20°	0·110	0·00150	(0·00045)

lassen sich aus den niedrigsten bzw. wahrscheinlichsten stündlichen Säuremengen unter Berücksichtigung der Stromstärke die Dampfdrucke berechnen, die in den Tabellen 3 und 4 in der letzten Spalte rechts angegeben sind.

Die Versuche 8 und 9 nach Tabelle 4 entsprechen der normalen Handhabung des Naphthyl-oxychlor-phosphins. Da das Phosphin zwar auf 105° erwärmt, die Ableitungsröhre aber auf 15—20° abgekühlt war, sollten die Säurewerte jenen von Versuch 6 und 7 mit gleicher Temperatur der Ableitungsröhre entsprechen. Die höhere Lage der Werte beweist, daß bei Temperaturen von 100° neben der Verflüchtigung auch eine Zersetzungsreaktion in Erscheinung tritt. — Im übrigen errechnet sich aus den Werten von 8 und 9, unzersetzte Verflüchtigung angenommen, ein Dampfdruck von 0·00045 *mm* Hg für Zimmertemperatur, in befriedigender Übereinstimmung mit der älteren Bestimmung von Lindner[19], die unter gleichen Bedingungen 0·00034 *mm* Hg ergab.

[19] S. Anm. 9.

Die *Wasserbestimmungen mit Phenyl-oxychlor-phosphin* wurden nach den Angaben LINDNERS[20] durchgeführt, lediglich unter Einhaltung verschiedener tieferer Temperaturen im Phosphinapparat. Das Wasser wurde stets in Form von kristallisiertem Bariumchlorid, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, gewogen. (Die Wägungen wurden auf einer analytischen Waage auf 0·1 *mg* genau vorgenommen.) Der Gehalt beträgt 14·748%. Der Chlorwasserstoff wurde unter Verwendung eines Einleitungsrohres in einem offenen Kölbchen aufgefangen, in dem die aufgetretenen Mengen ohne Unterbrechung des Versuches von Zeit zu Zeit durch Titration bestimmt werden konnten.

Die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen den Verlauf der Versuche bei den Temperaturen von 16° (bzw. 83°), 75° und 103°. In der

Tabelle 5.

24·7 *mg* $BaCl_2 \cdot 2H_2O = 3{\cdot}643$ *mg* H_2O, entspricht 4·044 *cm*³ *n*/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 16°, von der 80. Minute an 83°.

Dauer in Minuten	*n*/10 Lauge		% H_2O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	0·0239	0·0239	0·59
25	0·0621	0·0860	2·12
30	0·0500	0·136	3·36
35	0·055	0·191	4·72
40	0·084	0·275	6·80
45	0·090	0·365	9·02
55	0·225	0·590	14·59
70	0·402	0·992	24·53
80	0·334	1·326	32·79
90	1·207	2·533	62·64
⋮	⋮	⋮	⋮

letzten Spalte ist die Menge des gefundenen Wassers in Prozenten des in Form von Bariumchloridhydrat aufgewendeten angeführt. Im Kurvenbild ist der Verlauf in der Art wiedergegeben, daß die Zeiten nach rechts, die Mengen des aufgetretenen Wassers in Prozenten nach oben aufgetragen sind. Die Kurve 8 zeigt einen zweiten Versuch bei 75°, Kurve 9 einen solchen bei 103°. Der Verlauf weist mit den Kurven 6 und 7 befriedigende Übereinstimmung auf, da dem Auseinanderrücken der Kurven

[20] Z. analyt. Ch. **66** (1925) 320 und **86** (1931) 146, ferner J. LINDNER, Mngr. 267.

Tabelle 6.

35·8 *mg* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ = 5·280 *mg* H_2O, entspricht 5·861 cm^3 *n*/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 75°.

Dauer in Minuten	*n*/10 Lauge		% H_2O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	0·447	0·447	7·62
20	2·230	2·677	45·67
30	1·219	3·896	66·47
40	1·004	4·900	83·60
50	0·414	5·314	90·66
60	0·267	5·581	95·22
70	0·112	5·693	97·13
80	0·075	5·768	98·41
90	0·025	5·793	98·83
100	0·028	5·821	99·31

Tabelle 7.

32·8 *mg* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ = 4·837 *mg* H_2O, entspricht 5·370 cm^3 *n*/10 Lauge.
Temperatur des Phosphins 103°.

Dauer in Minuten	*n*/10 Lauge		% H_2O
	Zuwachs	im Ganzen	
10	1·915	1·915	35·58
20	2·637	4·552	84·57
30	0·580	5·132	95·31
40	0·143	5·275	98·00
50	0·031	5·306	98·58
60	0·028	5·334	99·10
70	0·020	5·354	99·47

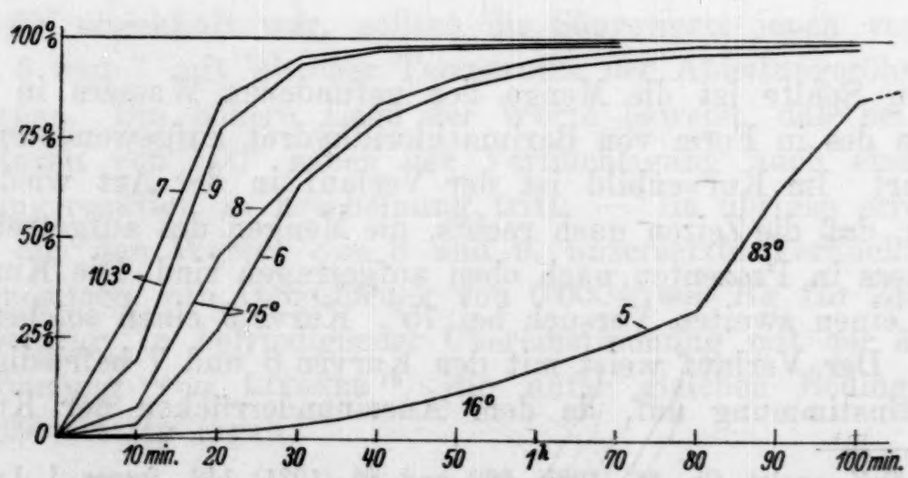


Fig. 2. Kurvenbild zu Tabelle 5, 6 u. 7.

im unteren Teil, hervorgerufen durch raschere oder langsamere Verflüchtigung des Wassers, keine Bedeutung zukommt.

Tabellen und Kurven lassen erkennen, daß Temperaturen unter 100° wegen der langsamen Fortleitung des Chlorwasserstoffes nicht eingehalten werden können, ein Ergebnis, das zweifellos für die Phosphinmethode allgemeine Geltung beanspruchen kann. Daß es sich vorwiegend um ein Zurückhalten des Chlorwasserstoffes, zum Teil vielleicht auch um unvollständige Umsetzung des Wassers handelt, geht mit einiger Sicherheit aus dem raschen Anstieg der Kurve nach der Temperaturerhöhung im Versuch nach Tabelle 5, aber auch aus dem allmählich doch fast vollständigen Auftreten des Chlorwasserstoffes im Versuch nach Tabelle 6 hervor.

Die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische

(10. Mitteilung)

Das System Benzol-Heptan

Von

M. Pestemer und T. Langer

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

In der 8. Mitteilung über die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische[1] wurde aufgezeigt, daß die Extinktionskoeffizienten des Benzols in Benzol-Aceton-Gemischen nicht der Mischungsregel gehorchen, d. h. daß das Beersche Gesetz nicht über das ganze Mischungsgebiet gilt. Mutmaßlich werden also die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Elektronensprung in den Benzolmolekülen durch die Bildung verschiedener assoziierter Komplexe in den verschieden zusammengesetzten Gemischen beeinflußt. Aceton mit dem Dipolmoment $2{\cdot}73\times10^{-18}$ ist als typisch polare Komponente anzusprechen, die im unverdünnten Zustand zu Quadrupolkomplexen assoziiert ist. Aus den Messungen der Orientierungspolarisation ergibt sich, daß Zusatz von Benzol entassoziierend auf das Aceton wirkt, wobei wahrscheinlich wiederum Komplexe von Aceton- und Benzolmolekülen infolge der durch den Induktionseffekt zwischen den polaren Aceton- und den Benzolmolekülen auftretenden Kräften gebildet werden. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die verhältnismäßig schwächere Komplexbildung zwischen zwei Kom-

[1] Über die U. V.-Absorpt. binärer Flüssigkeitsgemische:

9. Mitt.: R. Kremann und O. Fruhwirt, Mh. Chem. **69** (1936) 319 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 925.

8. Mitt.: M. Pestemer und B. Litschauer, Mh. Chem. **65** (1935) 252 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 604.

7. Mitt.: P. Bernstein, Mh. Chem. **65** (1935) 248 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 600.

6. Mitt.: M. Pestemer und G. Schmidt, Mh. Chem. **65** (1935) 245 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 597.

5. Mitt.: M. Pestemer, Mh. Chem. **65** (1934) 1 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 353.

4. Mitt.: M. Pestemer, Z. Elektrochem. **40** (1934) 493.

ponenten ohne Dipolmoment, deren Zustandekommen man dann auf den Induktionseffekt zwischen den Teilmomenten der Quadrupole, vor allem aber auf den Dispersionseffekt der Elektronen zurückführen müßte, imstande ist, die Übergangswahrscheinlichkeit so zu beeinflussen, daß eine Abweichung vom BEERschen Gesetz zu beobachten ist.

Wir wählten für diese Untersuchungen das System Benzol-Heptan, bei dem die komplexbildenden VAN DER WAALSschen Kräfte infolge der nur geringen Teilmomente, es kommen ja nur Momente zwischen *C*- und *H*-Atomen, mit den ungefähren Größen von $0{\cdot}4\times10^{-18}$ e. s. E. $\times cm$ in Frage, mutmaßlich kaum auf Induktionseffekte, sondern praktisch wohl fast ausschließlich auf Dispersionseffekte zurückzuführen sein dürften.

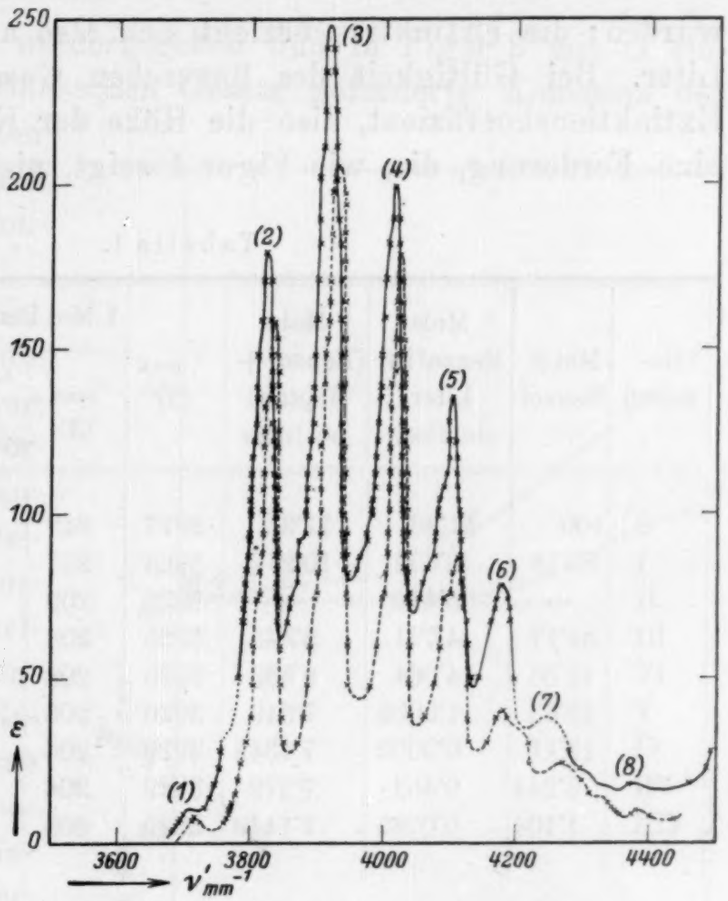


Fig. 1. _____ Benzol, unverdünnt;
------ Benzol, 0,0789 molar in Heptan.

Es wurde die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ε von der Wellenzahl an unverdünntem Benzol und 8 Gemischen verschiedener Zusammensetzung von Benzol mit Heptan gemessen.

Benzol (mit bestimmtem Brechungsindex der Firma Kahlbaum) wurde dazu mit „Heptan aus Petroleum“ derselben Firma, das auf seine optische Durchlässigkeit vorher geprüft worden war, im Pyknometer bei der Versuchstemperatur von 20° gemischt, und zwar in Zusammensetzungen, wie sie einmal als „Mol % Benzol“, dann als „Mole Benzol im Liter Gemisch“ und als „Mole (Benzol + Heptan) im Liter Gemisch“ in den ersten Spalten der Tabelle 1 angegeben sind.

Die Absorptionskurven des unverdünnten Benzols und des verdünntesten Gemisches VIII sind in Figur 1 wiedergegeben.

Der Extinktionskoeffizient ε wurde so gerechnet, daß in das LAMBERT-BEERsche Gesetz[2]

$$\varepsilon = \frac{lg \frac{J_0}{J_D}}{c \cdot d}$$

für die Konzentration c die Mole Benzol im Liter eingesetzt wurden; die Extinktion bezieht sich also auf ein Mol Benzol im Liter. Bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes dürfte sich der Extinktionskoeffizient, also die Höhe der Kurven, nicht ändern, eine Forderung, die, wie Figur 1 zeigt, nicht erfüllt ist.

Tabelle 1.

Gemisch	Mol % Benzol	Mole Benzol im Liter Gemisch	Mole (Benzol + Heptan) im Liter	ν'_{max} (3)	1 Mol Benzol i. L.		1 Mol Gemisch i. L.	
					ε_{max} (3)	$\int_{3700}^{4400} \varepsilon \, d\nu'$	ε_{max} (3)	$\int_{3700}^{4400} \varepsilon \, d\nu'$
0	100	11·36	11·36	3917	248	327	248	327
I	83·18	8·499	10·217	3923	237	291	177·3	217·7
II	—	5·492	—	3925	209	243	101·0	117·4
III	54·17	4·791	8·845	3925	208	237	87·72	99·95
IV	47·35	4·064	8·583	3925	208	224	74·41	80·13
V	19·65	1·5005	7·649	3926	206	215	27·21	28·4
VI	12·11	0·9002	7·4342	3929	206	210	16·33	16·64
VII	6·244	0·454	7·272	3929	206	207	8·233	8·254
VIII	1·104	0·0789	7·1449	3929	205	205[3]	1·424	1·424

Die Extinktionskoeffizienten im Maximum der Teilbande (3) des Benzols von allen Gemischen sind in Spalte 6 der Tabelle 1 wiedergegeben und in Figur 2 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische mit × aufgetragen. Da für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektronensprunges im Benzol die Höhe eines Bandenmaximums nur dann ein Maß ist, wenn Charakter und Breite der Absorptionskurve sich nicht

[2] J_0 = Intensität des eintretenden Lichtes,
J_D = „ „ austretenden „
d = Schichtdicke in Zentimetern.

[3] Wie in der 5. Mitteilung wurde hier die Flächeneinheit so gewählt, daß numerisch das Integral und der maximale Extinktionskoeffizient den gleichen Wert haben.

ändern, wurde die Summe aller Extinktionskoeffizienten in dem in Frage kommenden Wellenzahlbereich als das Integral $\int_{3700}^{4400} \varepsilon \, d\nu'$ durch Planimetrieren des Flächeninhaltes der Absorptionskurven zwischen den Frequenzen $\nu' = 3700$ und $4400\,mm^{-1}$ bestimmt. Dieses $\int_{3700}^{4400} \varepsilon \, d\nu'$ ist in der 7. Spalte der Tabelle 1 für die verschiedenen Gemische wiedergegeben und in Figur 2 mit ○ eingetragen. Die vom BEERschen Gesetz geforderte Konstanz des Extinktionskoeffizienten wird in der Figur 2 durch die strichlierte Horizontale angezeigt.

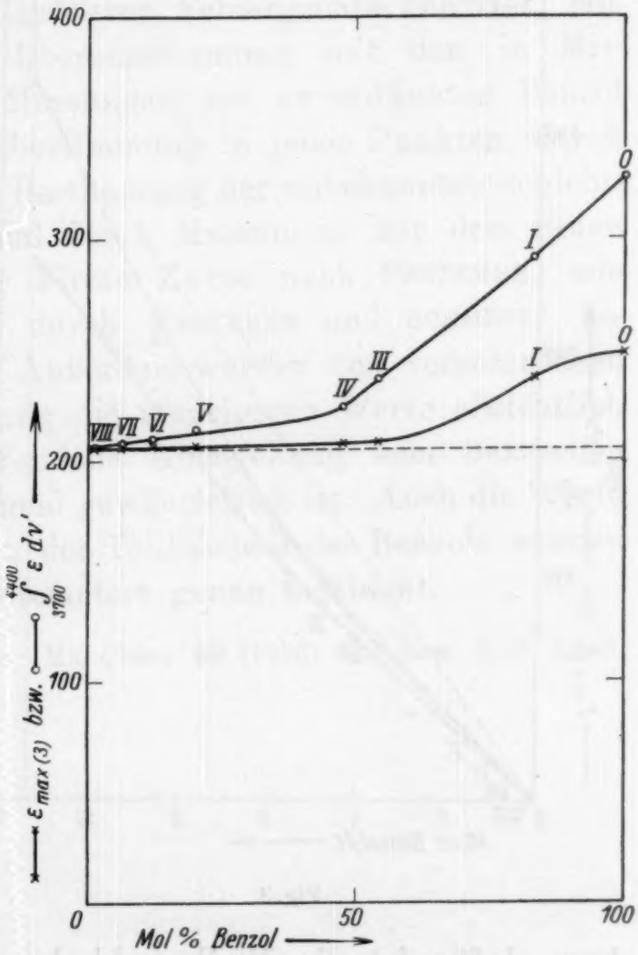


Fig. 2.

Das BEERsche Gesetz als Ausdruck für die Mischungsregel kommt besser in der in den vorhergehenden Mitteilungen [1] gewählten Darstellungsart des Extinktionskoeffizienten zur Darstellung, wo für die Konzentration c die Mole Gemisch, also die Summe der Mole beider Komponenten, im Liter des Gemisches eingesetzt werden; diese Werte für den Extinktionskoeffizienten beziehen sich dann auf ein Mol des Gemisches im Liter, sie sind für das untersuchte System für den Extinktionskoeffizienten im Maximum der dritten Teilbande des Benzols in der achten, für das $\int_{4400}^{3700} \varepsilon \, d\nu'$ in der letzten Spalte der Tabelle wiedergegeben. Trägt man die so berechneten Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der absorbierenden Komponente, also des Benzols, in einem

Diagramm auf, wie dies Figur 3 zeigt, so sollte die Extinktion nach dem BEERschen Gesetz linear vom Werte der unverdünnten Substanz bis zum Nullwert der nicht absorbierenden Komponente abfallen (gestrichelte Geraden in Figur 3).

Aus beiden Figuren entnimmt man, daß das BEERsche Gesetz in dem betrachteten System einigermaßen im Gebiete größerer Verdünnung des Benzols mit Heptan erfüllt ist, nicht aber bei den Gemischen mit höherer Benzolkonzentration. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorigen Mitteilungen[1] ist also auch für dieses System das BEERsche Gesetz als ein Grenzgesetz anzusprechen, dessen Gültigkeitsbereich auf verdünnte Lösungen, in denen das Kraftfeld der zweiten Komponente als konstant anzusehen ist, beschränkt ist.

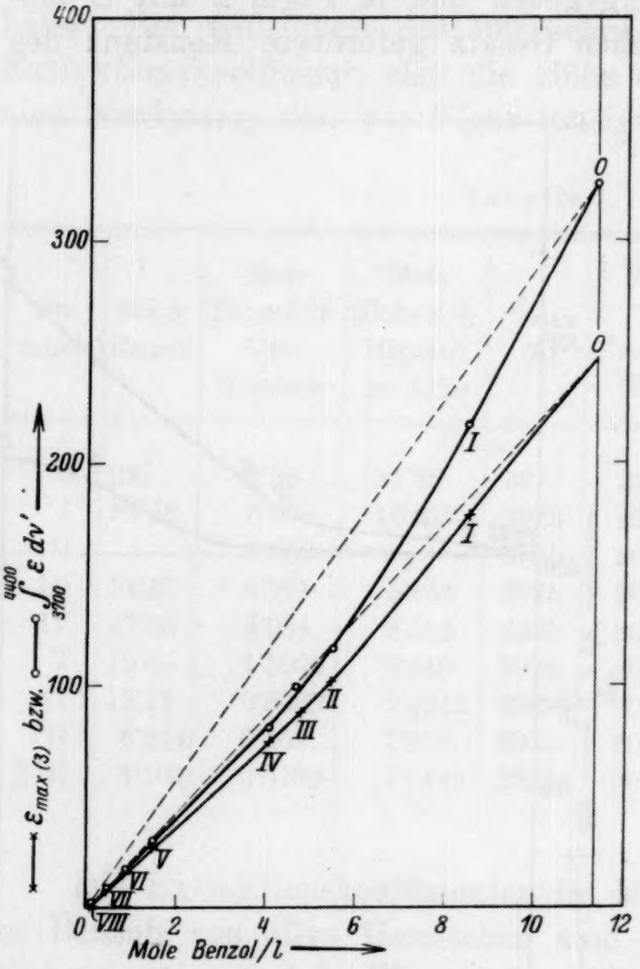


Fig. 3.

Außer der Erniedrigung der spezifischen molaren Extinktion des Benzols bei steigender Verdünnung mit Heptan ist, wie der Vergleich der Absorptionsbanden in Figur 1 zeigt, eine Verschiebung nach höheren Frequenzen zu beobachten. Als Charakteristikum dafür ist die Wellenzahl des Teilbandenmaximums (3) in der 5. Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Faßt man wie üblich das Spektrum der hoch verdünnten Lösung des Benzols in Heptan (gestrichelte Kurve) als das Normalspektrum dieser Substanz auf, so bewirkt der Übergang zur unverdünnten Substanz (vollausgezogene Kurve) eine merklich bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande, die in gleicher Weise wie der Einfluß eines anderen Lösungsmittels auf die Änderung der Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand, zwischen

deren der Elektronensprung stattfindet, durch die Felder der umgebenden Moleküle zurückzuführen ist.

Zum *Experimentellen* ist zu bemerken, daß es hier ebenso wie in der 8. Mitteilung nicht möglich war, die kleinen Schichtdicken mit denen das verdünnte Benzol und das Gemisch 1 gemessen wurden, reproduzierbar herzustellen und unmittelbar zu bestimmen. Es wurden die Werte der hier verwendeten Schichtdicken (0·000416, 0·000557 *cm*) nachträglich durch Aufsetzen der gemessenen oberen Teile der Kurve auf die unteren Äste, die mit reproduzierbaren Schichtdicken bestimmt worden waren, durchgeführt. Dementsprechend sind die Extinktionskoeffizienten dieser Gemische mit einer größeren Fehlergrenze behaftet, wie auch aus der ungenauen Übereinstimmung mit den in Mitteilung 8 wiedergegebenen Messungen am unverdünnten Benzol hervorgeht. Die Extinktionsbestimmung in jenen Punkten, durch deren Aufeinandersetzen die Bestimmung der unbekannten Schichtdicke erfolgte, wurde diesmal durch Messungen mit dem neuen Polarisationsphotometer der Firma Zeiss nach PESTEMER, wie es in seiner Anwendung durch PESTEMER und SCHMIDT[4] beschrieben wurde, verfeinert. Außerdem wurden von verschiedenen Ergebnissen bei der Mittelung die niedrigeren Werte absichtlich bevorzugt, so daß die gefundene Abweichung vom BEERschen Gesetz als tatsächlich bestehend gewährleistet ist. Auch die Werte für die maximale Extinktion der Teilbande 3 des Benzols wurden unter Benützung dieses Photometers genau bestimmt.

[4] M. PESTEMER u. G. SCHMIDT, Mh. Chem. **69** (1936) 399 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 1069.

Über das Limonin, den Bitterstoff der Orangenkerne II

Von

G. Koller und H. Czerny

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 12. 1936)

In einer vorläufigen Mitteilung haben K. Feist und L. Schulte Overberg [1] über einen Bitterstoff aus Zitronenkernen, das Citrolimonin, wie sie es nannten, berichtet.

Sie beschreiben das Citrolimonin als einen aus Methylenchlorid in Blättchen kristallisierenden Stoff vom Schmp. 304°. Das spezifische Drehungsvermögen in Methylenchlorid wurde zu zirka —135° gefunden. Auf Grund der analytischen Daten schrieben sie dem Citrolimonin die Summenformel $C_{26}H_{30}O_8$ zu.

Wir hatten seinerzeit [2] zwei Bitterstoffe beschrieben, welche aus Orangenkernen stammten, die allerdings bereits in der Industrie einen Denaturierungsvorgang mitgemacht hatten. Einer dieser Stoffe, das Limonin, zeigt nun in vielen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Citrolimonin Feists. Beide Substanzen kristallisieren in Blättchen, enthalten keine Methoxylgruppe und keine Dioxymethylengruppe, jedoch zwei Lactongruppen. Sie sind nicht azetylierbar, geben nach Zerewitinoff keinen aktiven Wasserstoff und verhalten sich anscheinend bei der Hydrierung identisch.

Wie weit Feist tiefer greifende Veränderungen mit seinem Citrolimonin vorgenommen hat, entzieht sich unserer Kenntnis. Wir isolierten seinerzeit bei der Kalischmelze und folgender Dehydrierung mit Selen (loc. cit.) unseres Limonins 1,2,5-Trimethylnaphthalin und unter den sauren Produkten Isophtalsäure, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Benzolpentacarbonsäureester.

Als Unterschied zwischen dem Citrolimonin und dem Limonin ist der Schmelzpunkt anzuführen. Unsere Substanz schmolz nach wiederholter Reinigung und Hochvakuumsublimation unverändert bei 280° (unkorr.), während Feist für seine Verbindung 304° (Mikro Schmp. Apparat von Kofler) angibt.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1322.

[2] Mh. Chem. **67** (1936) 248 bzw. S.-B. Akad. Wien (IIb) **145** (1936) 112.

Ferner konnten wir auf Grund des Hydrierungsbefundes und der Titrationen der Hexahydrolimoninsäure, einer sauren Verbindung, die aus unserem Limonin durch Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff gebildet wurde und die wahrscheinlich dadurch zustandekommt, daß im Limonin zwei Doppelbindungen durch Wasserstoff abgesättigt werden und außerdem eine ungesättigte Lactongruppierung geöffnet wird, die niederen Bruttoformeln, die auf Grund der CH-Werte in Betracht gezogen werden konnten, ausschließen. Wir führten in unserer letzten Untersuchung die

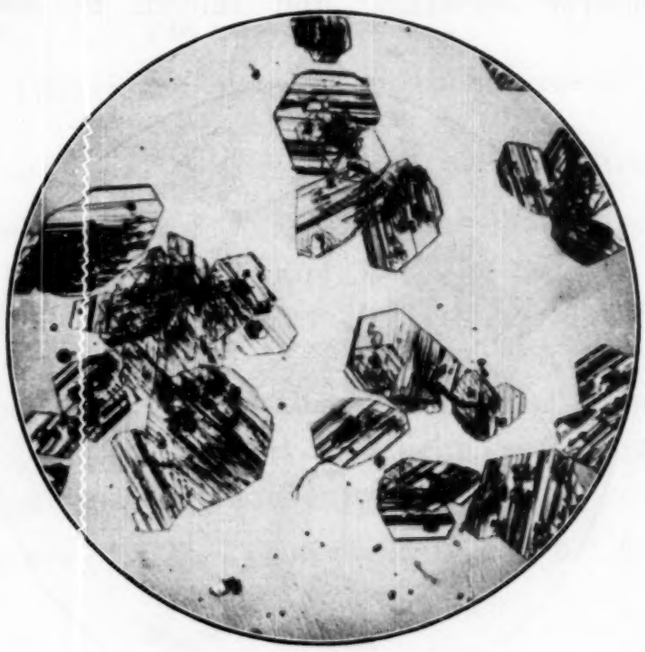


Fig. 1a.

Titrationen mit kleinen Stoffmengen durch und nahmen auf die Dauer der Titration keine Rücksicht. Wir haben nun unser Limonin neuerdings in größeren Mengen hydriert und bei der Titration der Hexahydrolimoninsäure größere Einwaagen verwendet. Wir fanden einen Wert für den Alkaliverbrauch, der unter der Annahme, daß die zweite saure Gruppierung im Limonin hiebei nicht in Reaktion tritt, eine Molekelgröße von 470 abzuleiten gestattet. Dieser Befund steht des weiteren im Einklang mit den Titrationen, welche wir seinerzeit (loc. cit.) mit dem Limonin selbst durchgeführt haben. Wir ermittelten damals eine Molekelgröße, welche der Formel $C_{26}H_{30}O_8$, wie sie FEIST für das Citrolimonin vorschlägt, entspricht. Allerdings kranken diese Titrationsbefunde daran, daß durch die Anwesenheit zweier saurer Gruppierungen, deren Natur nicht mit absoluter Sicherheit bekannt ist, eventuell bei der Titration der Säure die zweite

Gruppe bei langsamer Titration zum Teil mitreagieren könnte und daß andererseits bei der Titration beider Gruppen die hydrolytische Spaltung zu einem Minderverbrauch an Lauge führen könnte. Wir möchten deshalb den Wert der Titrationen insoweit abschwächen, als wir sie ohne die Analyse weiterer Derivate des Limonins, deren Darstellung uns bisher nicht geglückt ist, für eine zu enge Basis halten, um mit Sicherheit daraus eine Molekelgröße abzuleiten.

Fernerhin untersuchten wir das spezifische Drehungsvermögen unserer Substanz und fanden in Methylenchlorid



Fig. 1 b.

$[\alpha]_D^{20°} = -142{\cdot}85^0$. FEIST gibt für sein Citrolimonin einen Wert von -135^0 in demselben Lösungsmittel an.

Aus diesen Gründen ist es sehr leicht möglich, daß unser Limonin dem Citrolimonin chemisch sehr ähnlich ist und daß der tiefe Schmp. von 280° darauf zurückzuführen ist, daß die Behandlung mit KOH, welche Methode wir zur Trennung der beiden Bitterstoffe anwandten, zu einer geringen Veränderung des chemischen oder optischen Baues führte, die den Schmelzpunkt heruntersetzte. Einen direkten Vergleich der beiden Stoffe konnten wir bisher nicht durchführen. Es ist jedoch möglich, daß in den rohen Orangenkernen das Citrolimonin, wie es von FEIST in den Zitronenkernen aufgefunden wurde, ursprünglich enthalten ist.

Experimenteller Teil.

Titrationen der Hexahydrolimoninsäure.

Die Titrationen wurden im Stickstoffstrom mit einer Mikrobürette und Phenolphtalein als Indikator durchgeführt.

0·0745 *g*	verbr.	1·63 *cm*³	n/10	NaOH	Gef.	Äquiv-Gew.	455·28
0·0743 „	„	1·62 „	„	„	„	„	456·80
0·0610 „	„	1·32 „	„	„	„	„	460·30
0·1260 „	„	2·70 „	„	„	„	„	464·89
0·1620 „	„	3·48 „	„	„	„	„	465·60
0·1529 „	„	3·25 „	„	„	„	„	470·68
0·1498 „	„	3·18 „	„	„	„	„	471·18

Die letzten Titrationen wurden möglichst rasch durchgeführt.

Spezifisches Drehungsvermögen des Limonins.

Die Drehung wurde mit einer Substanz durchgeführt, die weitgehend gereinigt war, und zwar wurde zu diesem Zweck bereits reinstes Limonin abermals zweimal aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0·003 *mm* geht zwischen 250—255° eine Substanz über, welche bei 280° schmolz und nach neuerlichem Umlösen aus Alkohol nicht die geringste Änderung des Schmelzpunktes zu erkennen gab.

0·0756 *g*/2 *cm*³ zeigten im 1 *dm*-Rohr bei 20° $\alpha = -5{\cdot}40°$

$$[\alpha]_D^{20°} = -142{\cdot}85°.$$

Die Versuche, die Einheitlichkeit unseres Limonins durch chromatographische Analyse zu erhärten, führten vorläufig zu keinem guten Ergebnis.

Eine weitere Bearbeitung des Limonins steht vorerst nicht in Aussicht, weil es uns bisher nicht gelungen ist, in Österreich Material in genügender Menge aufzubringen.

Zur besseren Charakterisierung der von uns isolierten Bitterstoffe fügen wir Photographien des Limonins (*a*) und des Isolimonins (*b*) bei.

Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel V[1]

Über die Methylierung des Columbins[2]

Von

F. Wessely und K. Jentzsch

Aus dem II. chemischen Universitätsinstitut in Wien

(Eingegangen am 29. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 1. 1937)

Columbin und Iso-columbin lassen sich unter bestimmten Bedingungen in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methylieren. Durch geeignete Aufarbeitung des Rohproduktes der Methylierung erhält man in ausgezeichneter Ausbeute eine Substanz der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_6$ I, die also einen Methyläther des Columbins $C_{20}H_{22}O_6$ darstellt. Wir nennen diesen Stoff einstweilen Methyl-columbin und sehen von einer Einreihung in die Columbin- oder Isocolumbin-Reihe ab. Die Funktion der Sauerstoffatome ist mit Ausnahme der Methoxygruppe die gleiche, wie beim Columbin und Isocolumbin[3]. Bei der Hydrierung, deren experimentelle Ergebnisse wir später in anderem Zusammenhang näher beschreiben werden, wird der Lactonring zu einer Hydromethyl-columbinsäure aufgesprengt. Diese Hydroverbindung verbraucht ebenso wie die Oktahydrosäuren des Columbins oder Isocolumbins bei der Titration in der Kälte und Hitze nur ein Äquivalent Alkali. Durch Erhitzen verliert das Methyl-columbin ebenfalls ein Mol CO_2 unter Bildung eines Methyl-decarboxy-columbins der Formel $C_{20}H_{24}O_4$ II. Es sind also von den 6 Sauerstoffatomen des Methyl-columbins eines in einer Methoxy-, zwei

[1] IV. Mittlg. Mh. Chem. **68** (1936) 313, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 533.

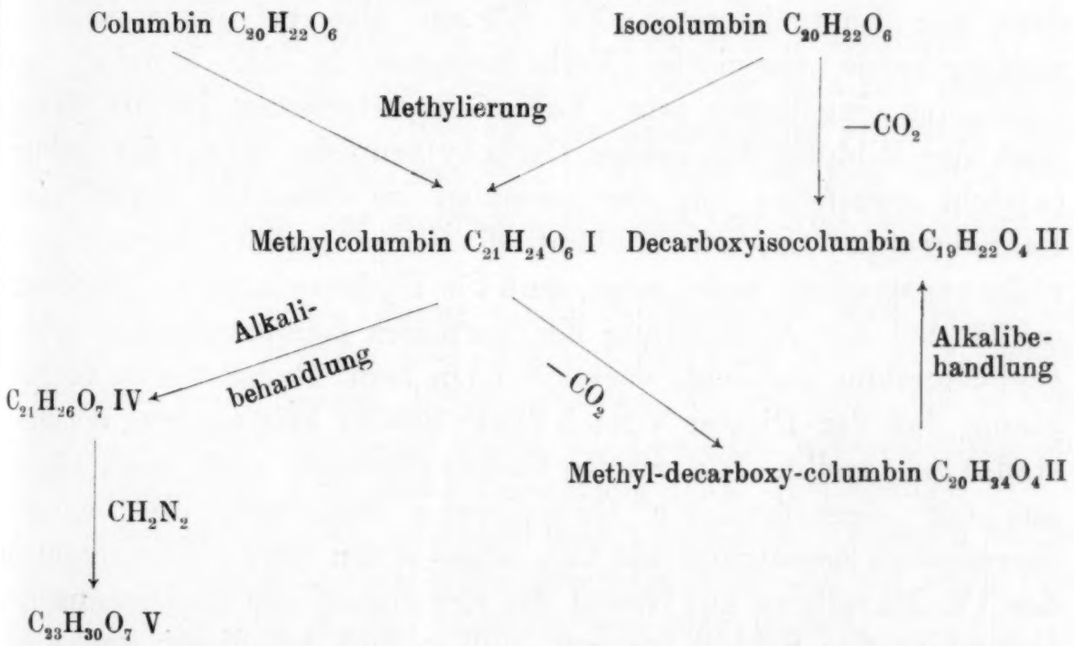
[2] Die ersten Versuche in dieser Richtung sind bereits in den Diss. von Herrn Isemann (Feb. 1936) und Frl. Singer (Juli 1936) angeführt. Auch K. Feist u. Mitarb. (Liebigs Ann. Chem. **523** [1936] 289) haben sich bereits mit der Methylierung ihres „Carboxy-iso-V-columbins", das mit unserem Isocolumbin identisch und auch richtigerweise so zu benennen ist, beschäftigt und dabei einen Methyläther der Formel $C_{20}H_{21}O_5 \cdot OCH_3$ erhalten, über den aber in der angeführten Arbeit keine weiteren Versuche mitgeteilt werden.

[3] Vgl. die in der IV. Mittlg. angeführten Ergebnisse.

in einer Lactongruppe sicher erkannt; ferner sind zwei Sauerstoffatome in der bei der thermischen Zersetzung als CO_2 abspaltbaren Gruppierung und noch ein drittes in seiner Funktion nicht erkanntes Sauerstoffatom enthalten. Die Zerewitinoffbestimmung verlief beim Methyl-columbin negativ.

Das Methyl-decarboxy-columbin ist nicht durch Methylierung von Decarboxy-columbin oder Decarboxy-iso-columbin erhältlich. Die Verhältnisse liegen hier ebenso wie bei dem von uns bereits beschriebenem Decarboxy-acetyl-columbin[4]. Auch dieser Stoff ist, wie wir früher gezeigt haben, nur erhältlich durch CO_2-Abspaltung aus dem Acetyl-columbin[4], nicht aber durch Acetylierung der Decarboxy-Produkte von Columbin oder Iso-columbin.

Diese Befunde sind wegen der Frage nach den Veränderungen wichtig, die bei der thermischen Zersetzung in der Molekel des Columbins eintreten. Wir hoffen demnächst darüber Endgültiges berichten zu können und führen hier einstweilen nur einiges experimentelles Material zu dieser Frage an.



Bei der Alkalibehandlung von Methyl-decarboxy-columbin finden wir das für eine Lactongruppe berechnete Äquivalentgewicht. Interessanterweise läßt sich aber der Stoff nicht mehr unverändert regenerieren, sondern man erhält unter Verseifung der Methoxygruppe als Reaktionsprodukt Decarboxy-iso-columbin III[5], das schon früher beschrieben wurde.

[4] Diese Verbindung ist der Iso-Reihe zugehörig. Über die Versuche, die diese Einreihung rechtfertigen, berichten wir demnächst.

[5] Auch bei der Hydrierung entstehen unter Umständen methoxylfreie Stoffe.

Diese eigentümliche Verseifung der Methoxygruppe bei der Alkalibehandlung tritt aber beim Methyl-columbin nicht ein[6]. Das Methyl-columbin löst sich sehr rasch in warmen verdünntem Alkali; titriert man solche Lösungen, so findet man nur den Verbrauch von einem Äquivalent Alkali. Beim Ansäuern erhält man unverändertes Methyl-columbin zurück. Bei milderer Alkalieinwirkung wird also nur die normale Lactongruppe des Methyl-colombins zum Salz der Oxysäure aufgespalten, die, mit Säure in Freiheit gesetzt, wieder Methyl-columbin zurückliefert. Bei längerer Alkalieinwirkung steigt der Verbrauch an, um bei genügend langer Erhitzungsdauer endlich zwei Äquivalente zu erreichen. Aus solchen Lösungen läßt sich beim Ansäuern nicht mehr Methyl-columbin regenerieren, sondern man erhält vielmehr eine zweibasische Säure der Bruttoformel $C_{21}H_{26}O_7$ IV. Diese Verbindung enthält noch die Methoxylgruppe; es sind also die Sauerstoffunktionen bis auf zwei aufgeklärt. Carbonylgruppen ließen sich nicht nachweisen. Die Säure zeigt auch keine Tendenz zur Lactonisierung. Es müssen also bei ihrer Bildung weitergehende chemische Veränderungen in der Molekel des Columbins eingetreten sein. Vor allem interessant ist die Frage nach der Bildung der beiden Carboxylgruppen Eine der beiden entsteht zweifellos aus der normalen im Columbin enthaltenen Lactongruppe; da, wie erwähnt, die Dicarbonsäure keine Lactonisierungstendenz mehr zeigt, muß die Hydroxylgruppe, die intermediär bei der Aufspaltung der normalen Lactongruppe des Methyl-columbins entsteht, verschwunden sein. Damit steht im Einklang, daß der Diester V nach ZEREWITINOFF kein aktives Wasserstoff-Atom ergibt. Die zweite Carboxylgruppe muß nach allem aus der eigentümlichen Gruppierung entstehen, die bei der thermischen Zersetzung als CO_2 abgespalten wird. Wir haben in der IV. Mitteilung auf Grund der Ergebnisse der Hydrierung des Columbins den Schluß gezogen, daß es sich bei dieser kaum um eine Lactongruppe handeln könne. Auch die Hydrierungsergebnisse beim Methyl-columbin bestätigen diesen Schluß, weil nicht zu erwarten ist, daß eine milde katalytische Hydrierung eine Lactongruppe ohne Sauerstoffverlust und ohne Bildung neuer Hydroxylgruppen derart verändert, daß sie sich dem Nachweis bei der Titration entziehen könnte. Mit der Folgerung, daß die genannte Gruppierung nicht als Lacton zu formulieren sei.

[6] Auch die Hydro-methyl-iso-columbinsäure behält bei der Alkalibehandlung die Methoxylgruppe.

stimmt auch die wesentlich schwierigere Bildung der zweiten Carboxylgruppe aus dem Methyl-columhin überein. Das experimentelle Material reicht aber noch nicht aus, um die Konstitution der fraglichen Gruppierung mit Sicherheit angeben zu können.

Der eine von uns (F. W.) hat der Akademie der Wissenschaften in Wien für die Gewährung eines Stipendiums aus den Erträgnissen der ZACH-Stiftung zu danken.

Experimenteller Teil.

Methylierung von Columbin oder Iso-columbin.

Es ist gleichgültig, ob man von Columbin oder Iso-columbin ausgeht. Die Ausführung der Methylierung und die Art der Reaktionsprodukte ist gleich.

1 *g* dieser Verbindungen wurde in 10 cm^3 Alkohol und 5 cm^3 12%iger NaOH in der Hitze gelöst, dann auf 30° abgekühlt und abwechselnd 6 Portionen Dimethylsulfat zu je 2·8 *g* und 9 cm^3 12%ige NaOH zugefügt, wobei die Temperatur zwischen 40 bis 50° gehalten wurde. Die Lösung soll immer alkalisch reagieren und während der Methylierung kein Niederschlag auftreten. Erst beim Ansäuern mit 40 cm^3 HCl (1:2) fällt ein fein kristalliner Niederschlag aus, der mehrmals mit 10%iger Na_2CO_3-Lösung digeriert wird.

Die in Na_2CO_3 Lösung unlösliche Substanz wird aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol umgelöst und man erhält ca. 0·5—0·65 *g* reines *Methyl-columbin*. Dieser Stoff ist in den gleichen Medien schwerer löslich als Columbin oder Iso-columbin. Er schmilzt bei 225° unter Zersetzung (CO_2 Abspaltung).

Aus den Na_2CO_3 Lösungen erhält man beim Ansäuern Stoffe, die teilweise carbonatunlöslich geworden sind und die beim Umlösen das gleiche Methyl-columbin wie oben liefern.

18·73 *mg* Sbst.[7] (Präp. I): 46·53 *mg* CO_2, 11·08 *mg* H_2O. — 18·12 *mg* Sbst. (Präp. II): 44·91 *mg* CO_2, 10·53 *mg* H_2O. — 3·80 *mg* Sbst. (Präp. III): 9·44 *mg* CO_2, 2·31 *mg* H_2O. — 4·369 *mg* Sbst. (Präp. IV aus Isocolumbin): 10·79 *mg* CO_2, 2·53 *mg* H_2O. — 3·250 *mg* Sbst. (Präp. I): 1·55 cm^3 1/30 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{21}H_{24}O_6$. Ber. C 67·74, H 6·45, OCH_3 8·33.
Gef. „ 67·71, „ 6·62.
„ 67·60, „ 6·50.
„ 67·76, „ 6·79.
„ 67·35, „ 6·48 „ 8·22.

[7] Zur Analyse wurde bei 80° und 10 *mm* getrocknet.

Drehungsbestimmungen[8] in trockenem Pyridin:

Präparat II $\alpha_D^{16} = +0{\cdot}46^0$; $l = 0{\cdot}5\ dm$; $c = 1{\cdot}563$. $[\alpha]_D^{16} = +58{\cdot}86^0$.

„ III $\alpha_D^{16} = +0{\cdot}5^0$; $l = 0{\cdot}5\ dm$; $c = 1{\cdot}55$. $[\alpha]_D^{16} = +64{\cdot}52^0$.

Alkalibehandlung des Methyl-columbins.

Je nach der Zeit, die die Substanz mit Lauge erhitzt wird, erhält man verschiedene Äquivalentgewichte. Auch die Art der Reaktionsprodukte ist dementsprechend anders.

Bei kürzerer Alkalieinwirkung — es wurde nur bis zur Lösung des Methyl-columbins ca. 2—5 Minuten erwärmt — findet man Äquivalentgewichte von 350—380 und beim Ansäuern läßt sich Methyl-columbin regenerieren.

Im folgenden sind nur die Versuche der energischeren Alkalieinwirkung, die immer im N_2-Strom durchgeführt wurde, näher angegeben.

Methyl-columbin wurde mit bestimmten Mengen Alkohols und 1/10 n NaOH erhitzt. Nach der Titration und dem Übersäuern mit konzentrierter HCl wurde nach längerem Stehen abfiltriert. Den Niederschlag digerierten wir mit kalter 10%iger Na_2CO_3-Lösung. Dabei blieb je nach den Einwirkungsbedingungen eine verschieden große Menge unlöslicher Substanz zurück.

Die in Na_2CO_3 unlösliche Substanz wurde zu 98—99% als Methyl-columbin identifiziert. Neben dieser Substanz waren noch sehr geringe Mengen (1—2%) einer bei ca. 290—300° schmelzenden Substanz enthalten, die noch nicht näher untersucht wurde[9].

Die oben erhaltene Na_2CO_3-Lösung wurde wieder angesäuert, filtriert und der Niederschlag neuerlich mit Na_2CO_3-Lösung behandelt. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis die Substanz in Na_2CO_3 völlig löslich war.

Best. I: 0·0992 *g* (Präp. III): mit 0·5 *cm*³ abs. Alkohol und 4·97 *cm*³ 1/10 n NaOH $6^1/_2$ Stunden erhitzt. Verbrauch 4·48 *cm*³ 1/10 n NaOH.
Gef. Äqu.-Gew.: 221·3.

Best. II: 0·2694 *g* (Präp. II): mit 2 *cm*³ abs. Alkohol und 15·01 *cm*³ 1/10 n NaOH $8^1/_2$ Stunden wie I am Wasserbad auf 80—90° erhitzt. Verbrauch 13·08 *cm*³ 1/10 n NaOH.
Äqu.-Gew.: 206 (Unlöslicher Rückstand ca. 21 *mg*).

---

[8] Ebenso wie beim Isocolumbin ist es uns nicht gelungen, Methyl-columbinpräparate identischer Drehung zu erhalten. Der Grund für diese Erscheinung ist noch zu erklären.

[9] Die zur Methylierung verwendeten Präparate von Columbin bzw. von Iso-Columbin waren auf einen Reinheitsgrad von 98—99% gebracht. Auf eine weitere Reinigung wurde hier verzichtet. Aus diesem Grund wird es sich bei der hochschmelzenden Substanz wahrscheinlich um „Methylchasmanthin" handeln.

Best. III: 0·1509 *g* (Präp. IV): mit 1 *cm*³ abs. Alkohol und 15 *cm*³ 1/10 n NaOH 9 Stunden zum Sieden erhitzt. Verbrauch 7·91 *cm*³ 1/10 n NaOH.
Äqu.-Gew.: 190·8 (Unlöslicher Rückstand 1·9 *mg*).
Ber. Äqu.-Gew. für $C_{21}H_{24}O_6$ (2 alkaliverbrauchende Gruppen): 186.

Die aus der Natriumcarbonatlösung, wie oben beschrieben, ausgefällte *Dicarbonsäure* wurde noch aus verdünntem Alkohol umgelöst. Man erhält sie so in schönen, blättchenförmigen Kristallen, die Kristallwasser enthalten, das ober 100° rascher entfernt wird. Sie zersetzt sich bei 210° unter Kohlensäureabgabe und Bildung eines bisher nicht kristallisiert erhaltenen Zersetzungsproduktes.

Zur Äquivalentgewichtsbestimmung wurde die *Dicarbonsäure* bei 10 *mm* im Toluoldampf zur Konstanz getrocknet.

3·950 *mg* Sbst. 2·08 *cm*³ 1/100 n NaOH.
$C_{21}H_{26}O_7$ (Mol.-Gew. 380) Ber. Äqu.-Gew. 195.
Gef. 189·91.

Der mit Diazomethan hergestellte *Dimethylester* kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 119·5° (ab 116·5° Sintern).

4·213 *mg* Sbst.: 10·19 *mg* CO_2, 2·69 *mg* H_2O. — 3·682 *mg* Sbst.: 8·87 *mg* CO_2, 2·29 *mg* H_2O. — 3·213 *mg* Sbst.: 4·08 *cm*³ 1/30 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.
$C_{23}H_{30}O_7$. Ber. C 66·00, H 7·23, OCH_3 22·24.
Gef. „ 65·97, „ 7·15, „ 21·91.
„ 65·67, „ 6·96.

Decarboxylierung des Methyl-columbins.

42·615 *mg* Methyl-columbin Präp. II wurden in einem gewogenen Glasrohr im Hochvakuum auf 190—210° erhitzt. Dabei tritt Aufschäumen ein und es destilliert eine kristallisierte Substanz in die kälteren Teile des verwendeten Rohres. Nach beendeter Destillation wurde das Rohr zurückgewogen und eine Gewichtsabnahme von 5·066 *mg* = 11·90 % der Einwaage gefunden. Berechnet ist für die Abspaltung von 1 Mol CO_2 für das Mol. $C_{21}H_{24}O_6$ ein Gewichtsverlust von 11·85 %.

Das Destillat schmolz bei 193—196° und gab als Rohprodukt folgende Werte:

3·657 *mg* Sbst.: 9·78 *mg* CO_2, 2·54 *mg* H_2O. — 3·012 *mg* Sbst.: 1·66 *cm*³ 1/30 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.
Gef. C 72·94, H 7·76, OCH_3 9·49.

Nach dem Umlösen aus Alkohol lag der Schmp. bei 205 bis 206°.

3·847 *mg* Sbst.: 10·29 *mg* CO_2, 2·65 *mg* H_2O.
Gef. C 72·95, H 7·70.

Zur präparativen Herstellung wurde der Versuch noch mehrere Male mit gleichen Ergebnissen wiederholt. Der Schmelzpunkt solcher Präparate lag nach dem Umlösen bei 205—206°. Das *Methyl-decarboxy-columbin* ist in Alkohol schwerer löslich als die anderen Decarboxyprodukte.

3·747 *mg* Sbst.: 10·07 *mg* CO_2, 2·46 *mg* H_2O.
$C_{20}H_{24}O_4$. Ber. C 73·13, H 7·37, OCH_3 9·44.
Gef. „ 73·3, „ 7·35.

Das Drehungsvermögen, in trockenem Pyridin bestimmt, ist ziemlich hoch:

$\alpha_D^{14} = -5·15°$; $l = 0·5\ dm$; $c = 2·703$. $[\alpha]_D^{14} = -381·0°$.

$\alpha_D^{14} = -4·28°$; $l = 0·5\ dm$; $c = 2·231$. $[\alpha]_D^{14} = -383·7°$.

Alkalibehandlung des Methyl-decarboxy-columbins.

0·1064 *g* Substanz wurde mit 4 *cm*³ abs. Alkohol und 10 *cm*³ 1/10 n NaOH 2½ Stunden am Wasserbad erhitzt. Verbrauch: 3·28 *cm*³ 1/10 n NaOH.

$C_{20}H_{24}O_4$. Ber. Äqu.-Gew. 328.
Gef. „ „ 324·4.

Beim Ansäuern fällt eine schön kristallisierte Substanz aus, die bei 221° schmilzt (ab 208° Sintern) und mit *Decarboxy-iso-columbin* keine Depression ergibt. Die Zeiselbestimmung verlief negativ.

Negative Versuche zur Methylierung von Decarboxy-columbin und Decarboxy-iso-columbin.

Weder das Decarboxy-columbin noch das Decarboxy-iso-columbin ließen sich auch unter sehr energischen Bedingungen mit Dimethylsulfat methylieren. Es wurde immer Decarboxy-iso-columbin erhalten.

Die Wärmepolymerisation des Styrols in Lösung

Von

J. W. Breitenbach und H. Rudorfer

Mit 2 Figuren im Text

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 2. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 1. 1937)

1. Einleitung.

Wir berichten im Folgenden über einige Versuche betreffend die thermische Polymerisation des Styrols in verschiedenen Lösungsmitteln, die im Rahmen einer längeren Untersuchungsreihe über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen ausgeführt wurden [1]. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche bezwecken, den eigentlichen Polymerisationsvorgang von störenden Einflüssen möglichst zu befreien. Zunächst wurde das gewöhnliche Arbeiten in flüssiger Substanz verlassen und verdünnte Lösungen untersucht. Auf diese Weise kann man nämlich am ehesten die Anwendung einfacher reaktionskinetischer Vorstellungen ermöglichen. Durch Variierung des Lösungsmittels und der Konzentration wurde versucht, den Einfluß beider zu erfassen. Eine katalytische Einwirkung von Fremdsubstanzen, besonders von Sauerstoff, trachteten wir durch Arbeiten im Hochvakuum und durch weitgehende Reinheit der verwendeten Substanzen auszuschalten.

Wir beschränken uns hier auf die Mitteilung der experimentellen Befunde und behalten die theoretische Auswertung einer späteren Arbeit vor, in welcher noch weitere Einflüsse berücksichtigt werden sollen.

2. Durchführung der Versuche.

a) Reinigung des Styrols.

Das Styrol wurde uns vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen am Rhein, zur Verfügung gestellt [2].

[1] H. Dostal und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299—314 — H. Mark und R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275—291 — H. Dostal und R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 417—429 — J. W. Breitenbach und R. Raff, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1107.

[2] Wir möchten nicht verfehlen, der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaboratorium Ludwigshafen am Rhein auch an dieser Stelle hiefür verbindlichst zu danken.

Es wurde über Hydrochinon aufbewahrt und vor jeder Versuchsreihe eine entsprechende Menge durch Vakuumfraktionierung unter Stickstoff gereinigt [3]. Der dazu und auch im weiteren Verlaufe verwendete Stickstoff wurde aus einer Bombe durch konzentrierte Kalilauge und Schwefelsäure geleitet, durch glühendes Kupfer von Sauerstoffresten befreit und schließlich mit flüssiger Luft ausgefroren. Die geringen Spuren Sauerstoff, welche dieser Stickstoff noch enthält, scheinen uns ohne Bedeutung, besonders mit Rücksicht darauf, daß ja das Einschmelzen der Lösungen im Hochvakuum vorgenommen wurde. Da das Siedeintervall des Styrols meist schon nach der ersten Fraktionierung innerhalb weniger Zehntelgrade lag, wurden zur Kontrolle immer die Brechungskoeffizienten (n_D^{20}) von Vorlauf, Hauptfraktion und Destillationsrückstand bestimmt.

Als Beispiel zeigen wir den Gang einer solchen Fraktionierung in Tabelle 1, wobei wir darauf hinweisen möchten, daß der n_D^{20}-Wert der verschiedenen hochgereinigten Styrole immerhin zwischen 1·5446 und 1·5454 schwankte.

Tabelle 1.

Fraktionierung	1.	2.	3.
Vorlauf	1·5450	1·5449	1·5449
Hauptfraktion	1·5457	1·5454	1·5453
Rückstand		1·5456	1·5455

b) Lösungsmittel.

Es wurden Toluol, Xylol, Dioxan und Dekahydronaphthalin in bestmöglicher Reinheit verwendet und stets vor dem Versuch noch einer Destillation unter Stickstoff unterworfen.

c) Bereitung und Einschmelzen der Lösungen.

Es wurden Lösungen hergestellt, die Styrol und Lösungsmittel im Bereiche von ein Mol Styrol auf ein bis sechzehn Mol Lösungsmittel enthielten. Die Einwage geschah in solcher Weise (durch Füllung der Wägekolben mit Stickstoff usw.), daß eine Berührung mit Luft soweit als möglich ausgeschaltet war. Das Gefäß zum Einschmelzen der Versuche im Hochvakuum, Fig. 1, aus Jenaer Glas, bestehend aus einem Vorratsgefäß *A*, das durch ein Glasrohr *B* mit den Einschmelzröhren *C* verbunden ist,

[3] Es besteht die Möglichkeit, daß Spuren von Hydrochinon mit überdestillieren. Es sind noch Versuche im Gange, bei welchem das Styrol vor der Fraktionierung mit Wasser mehrmals ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Diese scheinen aber keinen Unterschied zu ergeben.

wurde mit alkoholischer Salzsäure (1 Teil Alkohol auf 1 Teil konzentrierte Salzsäure) gefüllt einen Tag lang stehen gelassen. Dann wurde es mit gewöhnlichem Leitungswasser ebenfalls einen Tag lang behandelt, viermal damit durchgespült und viermal mit destilliertem Methanol nachgewaschen. Hierauf wurde es im Hochvakuum unter Erwärmen zwei Stunden getrocknet und nachher reiner Stickstoff in das Gefäß einströmen gelassen. Jetzt wurde das Glasrohr *D* geöffnet, die Lösung eingefüllt und das Glasrohr wieder zugeschmolzen. Das Vorratsgefäß wurde dann vorsichtig mit flüssiger Luft gekühlt, eine halbe Stunde lang auf etwa 10^{-4} *mm* Hg evakuiert und schließlich bei *E* abgeschmolzen; die flüssige Luft wurde vom Vorratsgefäß entfernt, die Lösung nach dem Auftauen durch Umschwenken auf die Reaktionsgefäße verteilt, diese abgeschmolzen und in den Thermostaten gebracht.

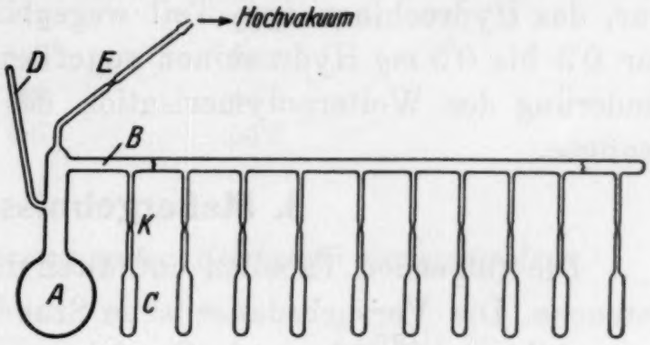


Fig. 1.
A Vorratsgefäß, *B* Verbindungsrohr, *C* Reaktionsgefäß, *D* Einfüllrohr, *K* Kapillare Verengung zum Abschmelzen.

Einige Versuche wurden unter Stickstoff eingeschmolzen, der zu diesem Zweck aber nicht über glühendes Kupfer geleitet wurde, um möglichst die gleichen Verhältnisse zu haben, unter denen die Versuche von W. Jorde ausgeführt wurden[4]. Außerdem wurde in einer Versuchsreihe die Polymerisation des reinen Styrols ohne Lösungsmittel im Hochvakuum verfolgt, um auch für diesen Fall den ungestörten Polymerisationsverlauf zu kennen.

d) Polymerisierung.

Die Polymerisierung wurde in den vorliegenden Versuchen durchwegs bei 100° vorgenommen[5] und erfolgte in elektrisch geheizten Ölthermostaten, die in einem Intervall von $\pm 1°$ konstant gehalten werden konnten.

e) Bestimmung der Menge des gebildeten Polymeren.

Die Gesamtmenge des entstandenen Hochpolymeren wurde nach der schon beschriebenen Destillationsmethode ermittelt. Vorversuche, die an Lösungen von Polystyrol im Monostyrol ange-

[4] W. Jorde, Mh. Chem., im Druck.

[5] Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit siehe bei W. Jorde, loc. cit.

stellt wurden, ergaben, daß dieses während des Abdestillierens im Wasserstrahlvakuum bei 100° zum Teil polymerisiert und daher einen zu hohen Gehalt an Polymeren vortäuscht. Durch Zusatz von Hydrochinon konnte diese Fehlerquelle vermieden werden, doch zeigte sich, daß bei längerer Behandlung im Vakuum bei 100°, die besonders bei hochsiedenden Lösungsmitteln notwendig war, das Hydrochinon zum Teil wegsublimierte. Es wurden also nur 0·2 bis 0·5 *mg* Hydrochinon zugefügt, welche Menge zur Verhinderung der Weiterpolymerisation des Monomeren vollständig genügte.

3. Meßergebnisse.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Vorversuche. Die Versuchsdauer ist in Stunden angegeben, die Menge des gebildeten Polymeren in Gewichtsprozenten vom angewandten Monomeren.

a) Styrol ohne Lösungsmittel und in Toluollösung im Hochvakuum eingeschmolzen.

Tabelle 2.

Styrol ohne Lösungsmittel

Zeit	Polymeres
0·5	0·9
1	2·0
2	4·0
3	6·3
5	10·6
7	15·2
9	18·0
12	23·5

Tabelle 3.

1 Mol Styrol : 1 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
10	15·7
18	24·7
24	31·6
30	38·1
48	55·7
72	68·0
96	79·0
120	86·2
168	92·3

Tabelle 4.

1 Mol Styrol : 2 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
8	5·9
15	12·1
46	26·4
80	41·9
96	46·8
122	54·7
168	64·1
192	67·5
212	69·3

Tabelle 5.

1 Mol Stryol : 3 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
10	6·2
18	9·5
30	15·8
50	24·1
72	31·3
96	38·0
120	42·9
169	52·0
241	60·6
418	73·5

c)

Tabelle 6.

1 Mol Styrol : 4 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
5	3·5
10	5·3
30	12·3
48·5	20·2
72	26·5
120	36·7
180	44·6
287	56·2

b) Styrol in Xylollösung unter Stickstoff eingeschmolzen.

Tabelle 7.

1 Mol Styrol : 4·02 Mol Xylol
entspr. 1·64 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
0·5	0·4
4	4·3
7·5	9·1
12·5	14·7
14·5	15·6
19·5	20·0
25	22·4
36	27·2
50	31·7
100	42·0
150	47·5
226	53·8
320	58·4

Tabelle 8.

1 Mol Styrol : 15·7 Mol Xylol
entspr. 0·49 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	0·4
4	1·5
7·5	3·0
12·5	4·8
14·5	5·0
16·5	6·4
19·5	7·2
25	9·5
36	13·1
50	18·2
100	32·7
150	39·1
226	45·3
320	50·1

c) Styrol in Xylollösung. Vergleich zwischen Polymerisation unter Stickstoff und im Hochvakuum.

Tabelle 9.

1 Mol Styrol : 4·10 Mol Xylol

Zeit	Polymeres	
	unter Stickstoff	im Hochvakuum
0·5	0·3	0·2
11·7	13·5	10·0
25	22·0	21·1
50	32·8	34·0
125	45·0	56·2

d) Styrol in Xylollösung im Hochvakuum eingeschmolzen.

Tabelle 10.

1 Mol Styrol : 3·52 Mol Xylol
entspr. 1·83 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
0·25	0·2
0·5	0·4
1	0·9
1·5	1·2
2	2·3
3	3·1
4·5	5·4
8	9·1
10·5	12·5
23	22·4
71	45·4
75	45·7

e) Styrol in Dioxanlösung im Hochvakuum eingeschmolzen.

Tabelle 11.

1 Mol Styrol : 3·99 Mol Dioxan
entspr. 2·20 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	1·4
6	8·0
17	17·2
27	23·0
42	28·3
45	29·3
65	35·0
69	35·1
91	38·2
125	42·6

Tabelle 12.

1 Mol Styrol : 15·98 Mol Dioxan
entspr. 0·67 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
6	7·2
17	15·6
20	17·9
27	21·7
42	26·7
45	27·3
65	32·5
91	36·0
125	39·9

f) Styrol in Dekahydronaphthalinlösung im Hochvakuum eingeschmolzen.

Tabelle 13.

1 Mol Styrol : 3·05 Mol Dekahydronaphthalin
entspr. 1·7 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	2·4
4·1	9·2
13·7	21·6
22·5	29·5
30·1	34·9
45·3	42·8
70	51·8
100	39·9

Zur größeren Anschaulichkeit bringen wir noch Tabelle 2 bis 6 in graphischer Darstellung, Figur 2.

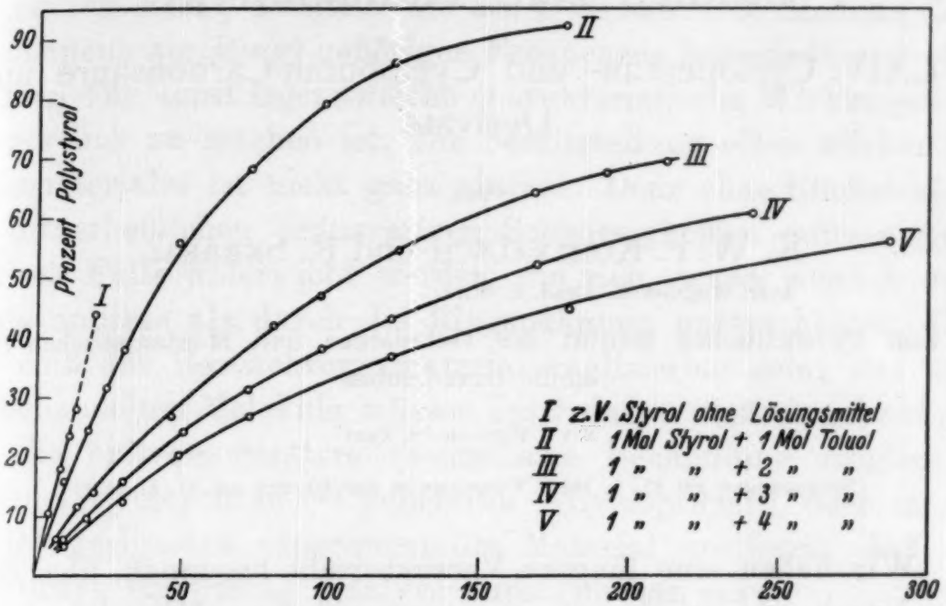


Fig. 2. Polymerisation von Styrol in Lösung bei 100° ± 1°.

Herrn Professor Dr. H. MARK danken wir bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung; weiters sind wir Herrn Dr. R. RAFF für seinen Beistand in Rat und Tat zu großem Danke verpflichtet.

Studien zum Ramaneffekt

LXIV. Cyclopentan- und Cyclobutan-Carbonsäure und Derivate

Von

K. W. F. Kohlrausch und R. Skrabal

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 21. 1. 1937)

Wir haben eine längere Versuchsreihe begonnen, über deren erste Ergebnisse wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung [1] kurz berichtet haben. Es handelt sich darum, ein geeignetes Beobachtungsmaterial bereitzustellen zur Beantwortung der Frage, ob und wie sich die *„Ringspannung"* in den Schwingungsspektren äußert.

Diese Frage wurde angeschnitten in einer Arbeit von Kohlrausch-Seka [2]; an einigen günstigen Beispielen wurde dort gezeigt, daß allem Anschein nach parallel mit der Ringspannung eine Veränderung im Kraftfeld der Ringatome vor sich geht: *In der Richtung der Ringverkettung nehmen die Valenzfederkräfte ab, in der Richtung nach außen dagegen zu.* In den behandelten Beispielen war unter andern die Abnahme der C : C-Frequenz eines *ungesättigten* Ringes mit zunehmender Spannung deutlich zu verfolgen. Es ist daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Sonderstellung, welche ungesättigte Fünfringe wie Cyclopentadien, Furan, Thiophen, Pyrrol in spektraler Hinsicht einnehmen, auf die Auswirkung der Ringspannung zurückzuführen ist. *Diese* Teilfrage näher zu untersuchen hat in unserem Laboratorium A. W. Reitz [3] übernommen. *Unser* Programm ist es, die Erfahrungsgrundlagen bezüglich der noch wenig bearbeiteten hochgespannten Vierer- und Dreier-Ringe möglichst zu erweitern.

---

[1] K. W. F. Kohlrausch, R. Skrabal, Wiener Anzeiger, 25. Juni 1936.

[2] K. W. F. Kohlrausch, R. Seka, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

[3] Vgl. A. W. Reitz, 1. Teil Ramanspektren: Z. phys. Chem. B. **33** (1936) 179; 2. Teil Modellspektren: Im Druck.

Das zu gewinnende Erfahrungsmaterial soll also Aufschlüsse darüber geben, ob und wie die Ringspannung erstens die Ringfrequenzen selbst, zweitens die zur C-H- bzw. C-X-Bindung (X ein Substituent am Ring) gehörigen Frequenzen beeinflußt und ob sie drittens für sonst irgendwelche charakteristische Wirkungen verantwortlich zu machen ist. Die Bereitstellung eines solchen Versuchsmateriales ist nicht ganz einfach. Denn ohne Rücksicht auf die oft erheblichen präparativen Schwierigkeiten müssen systematisch Fälle untersucht werden, die sich, wenn möglich durch nichts anderes als durch die Ringspannung unterscheiden. Überdies muß das Beobachtungsmaterial analisierbar sein; das heißt, die behandelten Moleküle müssen entweder so einfach gebaut sein, daß die halb-quantitative theoretische Behandlung möglich ist (Beispiel Cyclopentan → Cyclobutan → Cyclopropan), oder es muß so viel geeignetes experimentelles Material vorliegen, daß eine qualitative empirische Analyse durchführbar wird.

Was mit letzterem gemeint ist, sei an der Hand der Figur 1 angedeutet, deren Einzelheiten wir allerdings als ganz vorläufige gewertet wissen möchten; so ist Spektrum Nr. 5 derzeit noch ein Phantasiegebilde, Spektrum 8 zu einem nicht einwandfreiem Präparat gehörig, Spektrum 10 aus den Messungen an zwei verschiedenen Estern der Acrylsäure kombiniert. Figur 1 dient jedoch nur zur Erläuterung des Programmes.

Es sind in Figur 1 fünf Paar Spektren zusammengestellt; jedes Paar bezieht sich einerseits auf den Stammkörper RH (ungerade Zeilen), andererseits auf den zugehörigen Carbonsäureaethylester $R \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (gerade Zeilen). Im Spektrum der Stammkörper sind auch die rechnerisch ermittelten Frequenzen der im Ramaneffekt inaktiven Schwingungsformen durch längsgestrichelte Linien eingezeichnet; ω_1 entspricht der jeweils totalsymmetrischen Valenz-(in Ringen der Pulsations-)Schwingung; die ω mit Doppelindex ($\omega_{2,3}$, $\omega_{4,5}$ etc.) gehören zu entarteten Schwingungsformen, die bei Symmetriestörung aufspalten. Ganz unten sind in der Figur jene Linien eingezeichnet, die sich erfahrungsgemäß an nahe denselben Stellen in den Spektren aller Moleküle mit der Carboxalkylgruppe $CO \cdot OC_2H_5$ wiederfinden[4].

Die Figur gestattet nun folgende vier Programmpunkte zu veranschaulichen:

[4] Vgl. H. C. Cheng, Z. physik. Chem. B. **24** (1934) 293; oder A. Pongratz, R. Seka, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 439.

1. Das Spektrum des Carbonsäureesters (oder jedes günstig gewählten Derivates) setzt sich im wesentlichen additiv zusammen aus dem Spektrum des Substituenten (hier CO·OR) und dem Spektrum des „gestörten" Stammkörpers; die Störung bewirkt kleine Linienverschiebungen der aktiven einfachen Schwingungen, Aktivwerden der inaktiven und Aufspaltung und eventuell Aktivwerden der zweifachen Schwingungen des ungestörten Stammkörpers. (Man beachte z. B., daß nahe von ω_1 in den ungeraden

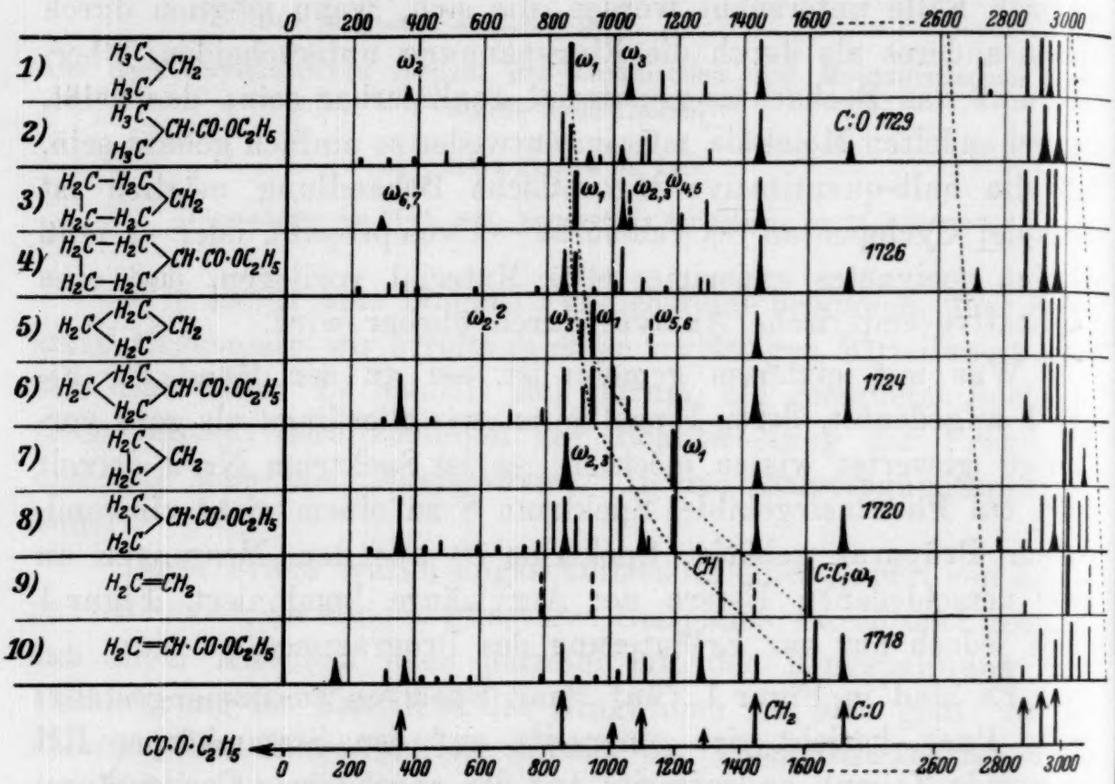


Fig. 1. Spektren von R • CO • OC_2H_5 (Nr. 2, 4, 6, 8, 10) und von R • H (Nr. 1, 3, 5, 7, 9) bei zunehmender Ringspannung in R.

Zeilen sich stets eine starke Linie in den geraden Zeilen befindet; daß speziell beim Vergleich von Nr. 9 und 10 das Aktivwerden inaktiver Schwingungen sichtbar wird, am deutlichsten bei der CH-Valenzfrequenz 3100; daß endlich beim Übergang von 7 nach 8 das Eintreten einer Aufspaltung von $\omega_{2,3}$ mindestens sehr wahrscheinlich ist.)

Hat man somit eine Reihe günstig gewählter Derivate aufgenommen (z. B. eine Anzahl von Carbonsäure-estern derselben Stammsubstanz), so kann man, eben wegen dieser Additivität, aus den allen Spektren gemeinsamen, lagenkonstanten Linien das Spektrum der gestörten Stammsubstanz mit einiger Sicherheit ableiten. Dieses außer dem Spektrum der ungestörten Stammsubstanz zu kennen, ist wertvoll; denn es vermittelt unter an-

derem die Kenntnis wenigstens der ungefähren Frequenzhöhe der inaktiven Schwingungen.

2. Man erkennt weiters an der Figur, wie die Frequenz der zur Pulsationsschwingung gehörigen Linie ω_1 in den geraden wie in den ungeraden Zeilen mit der Ringverengung zunimmt. Dieser Gang ist mit dem theoretisch zu erwartenden zu vergleichen und nachzusehen, ob er sich rechnerisch darstellen läßt; wir haben gezeigt[1, 2], daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr die Frequenzerhöhung merklich geringer ist, als nach der eine Ringspannung nicht in Rechnung stellenden Theorie zu erwarten wäre.

3. Man sieht drittens aus der Figur, wie das durch strichlierte Parallellinien abgegrenzte Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ($\Delta\nu = 2800-3100\,cm^{-1}$) sich mit zunehmender Ringverengerung nach höheren Werten verschiebt; dabei ist zu berücksichtigen, daß in den geraden Zeilen die CH-Frequenzen der Carboxalkylgruppe mit denen des Stammkörpers zur Deckung kommen, so lange keine merkliche Ringspannung vorliegt; nur in Nr. 8 und Nr. 10 liegen sie in verschiedenen Frequenzgebieten.

4. Endlich lassen die in Figur 1 der C:O-Frequenz beigesetzten Zahlen erkennen, daß sich der Wert der C:O-Frequenz umsomehr nach niederen Werten verschiebt, je höher die Ringspannung ist. Hier hat man es mit einer konstitutiven Wirkung von R nach außen zu tun. Diese Depression der C:O-Frequenz ist für den Fall der Konjugation mit einer Doppelbindung schon lange bekannt und an vielen Beispielen bestätigt und gesichert. Figur 1 zeigt nun, daß die Depression graduell abstufbar ist, wenn die Ringspannung oder, wenn man will, der ungesättigte Charakter des Stammkörpers graduell zunimmt.

Von diesen 4 Punkten sind einige noch wenig sicher; systematische Messungen an den Derivaten der cyclischen Stammkörper müßten es aber gestatten in dieser Hinsicht Endgültiges auszusagen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Ramanspektren von 14 derartigen Substanzen, an denen unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet wurde. Es handelt sich um die Cyclopentan- bzw. Cyclobutancarbonsäuren, um deren Methyl-, Aethyl-, n- und i-Propyl- und tertiär-Butylester, sowie um die Säurechloride. Herstellung der Substanzen, Aufnahmsbedingungen und die Zahlenkonstanten für Siedepunkt, Brechungsexponent, Ramanspektrum sind im Anhang zusammengestellt. In den Fi-

guren 2 und 3 sind die Spektren in der übersichtlichen graphischen Darstellung wiedergegeben.

Am Fuße jeder der beiden Figuren 2 und 3 ist das den lagenkonstanten Linien entsprechende Spektrum der Radikale

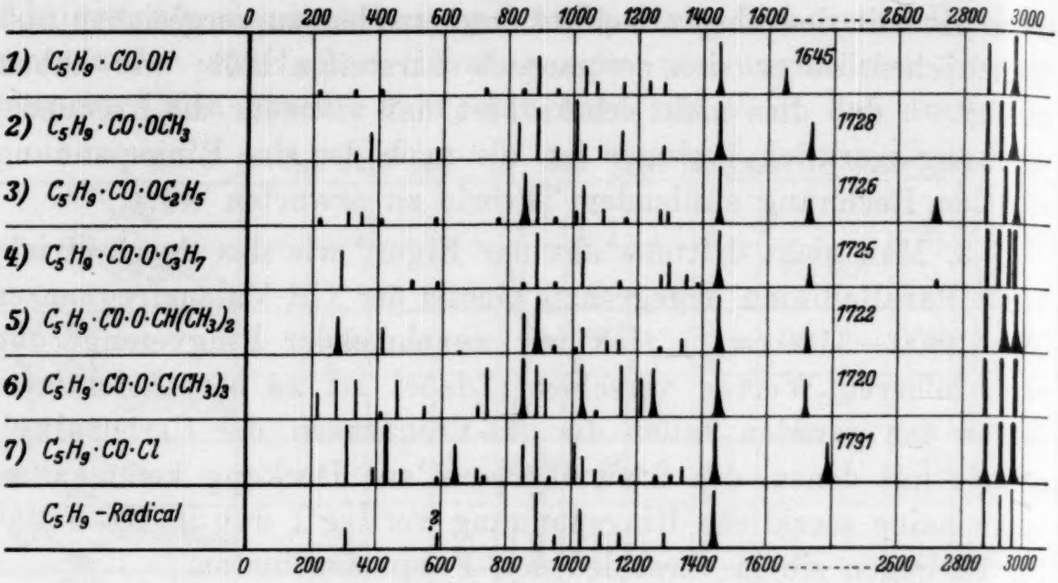


Fig. 2. Cyclopentancarbonsäure und Derivate.

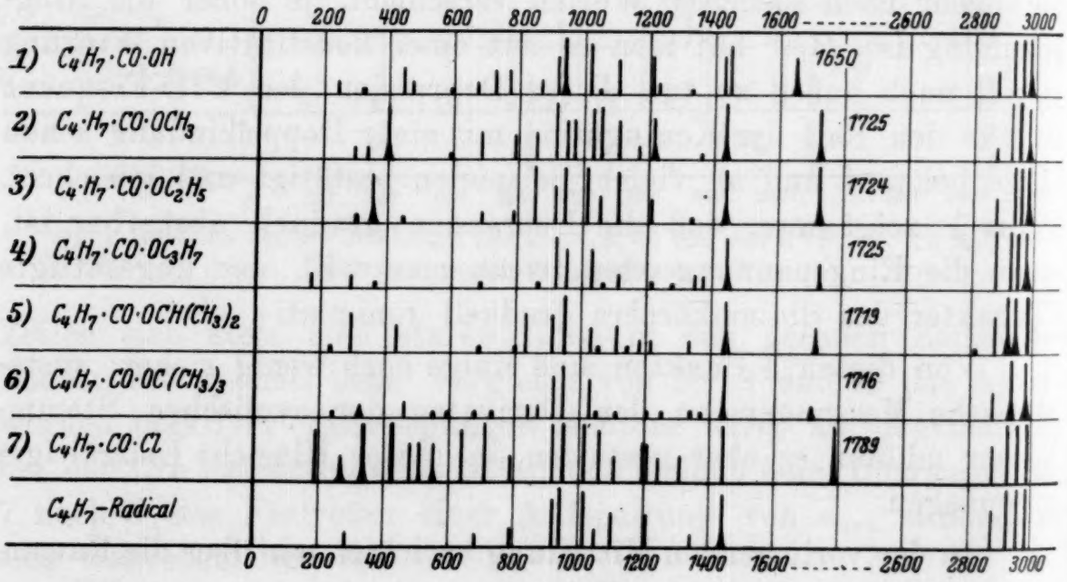


Fig. 3. Cyclobutancarbonsäure und Derivate.

Cyclopentyl C_5H_9 bzw. Cyclobutyl C_4H_7 angegeben (Punkt 1); für die Lage der CH-Frequenzen sind dabei die Aussagen der Spektren in den Zeilen 1 und 7 maßgebend, da sowohl die Säure als das Säurechlorid *nur* CH-Bindungen der Stammkörper R enthalten. Eine Verwendung dieses Spektrums des gestörten Stamm-

körpers wird erst möglich sein, bis die Ergebnisse für die noch ausständigen Beobachtungen an den analogen Acrylsäure- und Cyclopropancarbonsäure-Derivaten vorliegen.

Als schon jetzt verwertbare Ergebnisse dieser Beobachtungen, erwähnen wir die Zahlen für die CH-Frequenzen der gestörten Ringe, sowie die gemessenen CO-Frequenzen.

I. CH-Frequenzen.

	b	*c*	*d*
In Cyclopentancarbonsäure	2874 (4)	2921 (2)	2964 (8)
Im Säurechlorid	2874 (10)	2923 (10 *b*)	2967 (15 *sb*)
Mittel für C_5H_9	2874 (7)	2922 (6)	2966 (11 *b*)

	a	*b'*	*c'*	*d'*
In Cyclobutancarbonsäure .	2867 (2)	2924 (6)	2953 (10)	2981 (7 *b*)
Im Säurechlorid	2868 (3)	2918 (8)	2951 (12)	2985 (12 *b*)
Mittel für C_4H_7 . . .	2868 (3)	2921 (7)	2952 (11)	2983 (10 *b*)

Der Intensitätsvergleich (Zahlen in den Klammern) macht die Zusammengehörigkeit von *b* und *b'*, *c* und *c'*, *d* und *d'* zum mindesten sehr wahrscheinlich; dies heißt aber (Punkt 3), daß die CH-Frequenzen in C_4H_7 höher liegen als in C_5H_9. Wir hoffen, daß eine direkte Beobachtung an Cyclobutan selbst möglich sein und der Vergleich mit Messungen an Cyclopentan obiges für die Radikale gültiges Ergebnis bestätigen wird.

II. CO-Frequenzen.

	(1) Säure	( ) Methyl	(3) Aethyl	(4) n-Propyl	(5) i-Propyl	(6) tert. Butyl	Chlorid
R = C_5H_9	1645	1728	1726	1725	1722	1720	1791
R = C_4H_7	1650	1725	1724	1725	1719	1716	1789
Differenz:	~	+3	+2	0	+3	+4	+2

Abgesehen von der Säure, die in bezug auf ihr irreguläres Verhalten stets eine Sonderstellung hat, nehmen die CO-Frequenzen beim Übergang von Cyclopentyl- zum Cyclobutyl-Derivat fast ausnahmslos ab (Punkt 4); im Mittel um 2·3 cm^{-1}. Obwohl dies im Hinblick auf die Breite der CO-Linie (im Durchschnitt $\pm 6\ cm^{-1}$) an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, halten wir das Ergebnis wegen der qualitativen Gleichartigkeit des Ganges in den Einzelfällen für einigermaßen sicher. Volle Sicherheit wird erreicht sein, wenn die Ergebnisse an den Cyclopropylderivaten eine weitere Abnahme der CO-Frequenz erkennen lassen. Wir hoffen hierüber bald berichten zu können.

Anhang.

1. *Cyclopentancarbonsäure*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OH$. Herstellung: GRIGNARD-Synthese Ber. dtsch. chem. Ges. 41, S. 2627). 0·2 Mole Cyclopentyljodid und 100 cm^3 absoluten Äther werden zufließen gelassen zu 4·8 g Magnesium; wenn der größte Teil gelöst ist, wird 1 Stunde lang trockenes CO_2 eingeleitet, mit Eiswasser zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird mit verdünnter NaOH ausgezogen, der alkalische Auszug angesäuert und zweimal ausgeäthert, dieser Ätherauszug mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand zweimal im Vakuum über Quecksilber destilliert. $Sdp._{12}$ 105—106°, $Sdp._{760}$ 215—216 (Lit. 215°); $n_{D,\ 18{\cdot}2} = 1{\cdot}4539$ (Lit. n_D für 17·7° .. 1·4528; für 18° .. 1·4534, für 20° .. 1·4532). Pl.-Nr. 2079, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2080, m. F., Sp. 0·04, t = 32; Pl. 2081, o. F., Sp. 0·04, t = 20. Ugd. m. bis st., Sp. m., n = 30.

$\Delta\nu$ = 218 (0) (*e*); 336 (00) (*e*); 413 ($^1/_2$) (*e, c*); 738 ($^1/_2$) (*k, e*); 853 ($^1/_2$) (*e?*); 896 (3) (*k, i, e*); 948 ($^1/_2$) (*e*); 1034 (2) (*k, e*); 1071 (1) (*e*); 1154 (1) (*e*); 1234 (1) (*e*); 1280 (1) (*k, e*); 1448 (4*b*) (*k, e*); 1645 ± 5 (2*b*) (*e*); 2874 (4) (*p, k, e*); 2921 (2) (*k, e*); 2964 (8*b*) (*q, p, k, e*).

2. *Cyclopentancarbonsäure-methylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OCH_3$. Herstellung: Dieser und die folgenden Ester Nr. 3, 4, 5, wurden in der üblichen Weise aus der Säure, dem betreffenden Alkohol und HCl-Gas hergestellt und vor der Aufnahme mehrmals destilliert. Methylester $Sdp._{760}$ 158·1—160·1° (Lit. unbekannt); $n_{D,\ 18{\cdot}8}$ = 1·4367, Pl.-Nr. 2118, m. F., Sp. 0·06, t = 18; Pl. 2119, o. F., Sp. 0·04, t = 27; im letzteren Falle sehr starker Untergrund. n = 38.

$\Delta\nu$ = 335 ($^1/_2$) (*e*); 381 (2) (*k, e, c*); 584 (1) (*e?*); 832 (3) (*k, e*); 893 (4) (*k, e*); 953 (1) (*k, e*); 1012 (5) (*k, e*); 1038 (1) (*k, e*); 1080 (1) (*k, e*); 1148 (2) (*k, e*); 1272 (1) (*k, e*); 1448 (5) (*k, e*); 1728 ± 7 (3*b*) (*e*); 2872 (10) (*k, e*); 2914 (8) (*q, o, k, e*); 2957 (12 dopp.) (*q, k, i, e*); 3031 (1) (*p, k, i*).

3. *Cyclopentancarbonsäure-aethylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Herstellung: Siehe Nr. 2. $Sdp._{739}$ 172—173°; $Sdp._{760}$ 173—174° (Lit.: $Sdp._{752}$ 172—174°), $n_{D,\ 20{\cdot}4}$ = = 1·4340. Pl.-Nr. 2108, m. F., Sp. 0·06, t = 18; Pl. 2109, o. F., Sp. 0·06, t = 12; Ugd. s. bis st.; n = 42.

$\Delta\nu$ = 221 (0) (*e*); 312 (1) (*e*); 349 (1) (*e, c*); 401 (00) (*e?*); 582 (00) (*e?*); 776 (0) (*e?*); 854 (4*b*) (*k, f, e, c*); 893 (3) (*k, e*); 944 ($^1/_2$) (*k, e*); 1010 (2) (*k, e*); 1028 (5) (*k, i, e*); 1098 (1) (*k, e*); 1164 ($^1/_2$) (*k?*); 1268 (1) (*k, e*); 1295 (1) (*k, e*); 1449 (5) (*k, e*); 1726 ± 6 (2*b*) (*e*); 2719 (2*b*) (*k*); 2870 (8) (*p, k, i, e*); 2930 (12*b*) (*q, k, i, e*); 2970 (12*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

4. *Cyclopentancarbonsäure-n-propylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Herstellung: Siehe Nr. 2. $Sdp._{760}$ 193·2—194·2° (Lit. unbekannt). $n_{D,\ 20{\cdot}1} = 1{\cdot}4369$. Pl.-Nr. 2112, m. F., Sp. 0·06, t = 18; Pl. 2113, o. F., Sp. 0·06, t = 12; Ugd. s. bis m.; n = 36.

$\Delta\nu$ = 288 (3) (± *e*); 508 (0) (*e*); 588 (0) (*k?*); 853 (1) (*e?*); 890 (5) (*k, f, e*); 952 (0) (*k?*); 1034 (3) (*k, e*); 1152 (0) (*k, e*); 1268 (1) (*e*); 1298 (2) (*k, e*); 1352 (1) (*k, e*); 1385 (0) (*e*); 1448 (6) (*k, e*); 1725 ± 8 (2*b*) (*e*); 2721 ($^1/_2$) (*k*); 2875 (10) (*k, i, e*); 2913 (12) (*q, k, e*); 2947 (12) (*q, k, e*); 2963 (12) (*q, p, k, i, e*).

5. *Cyclopentancarbonsäure-i-propylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Herstellung: Siehe Nr. 2. $Sdp._{760}$ 181·6—182·6° (Lit. unbekannt). $n_{D,\ 18{\cdot}7} = 1{\cdot}4321$. Pl.-Nr. 2116, m. F., Sp. 0·06, t = 18; Pl. 2117, o. F., Sp. 0·04, t = 30; Ugd. s. bis m., n = 41.

$\Delta\nu$ = 277 (3*b*) (*f*, ± *e*); 421 (2) (*e, c*); 850 (3) (*k, e*); 898 (5 dopp.) (*k, i, e*); 943 (0) (*k, e*); 1016 ($^1/_2$) (*k?*); 1034 (2) (*k, e*); 1106 (1) (*k, e*); 1144 (1) (*k, e*); 1278 (0) (*k, e*); 1339 (1) (*k, e*); 1447 (7) (*k, f, e*); 1722 ± 6·5 (2) (*e*); 2873 (8) (*p, k, i, e*); 2933 (15*sb*) (*q, k, i, e*); 2971 (15*sb*) (*q, p, o, k, i, e*).

6. *Cyclopentancarbonsäure-tert.-butylester*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Herstellung aus dem Säurechlorid Nr. 7 durch Erwärmen mit Tertiär-butylalkohol. Sdp.$_{760}$ 189·4—192·4° (Lit. unbekannt). $n_{D,\,17\cdot1} = 1{\cdot}4347$. Pl.-Nr. 2124, m. F., Sp. 0·06, t=18; Pl. 2125, o. F., Sp. 0·04, t=24; im letzteren Falle sehr starker Ugd.; n=48.

$\Delta\nu$=218 (2) (*e, c*); 275 (3) (*e*); 339 (3) (*e*); 416 ($^1/_2$) (*k, e*); 464 (3) (*k*, ±*e*, *c*); 544 (1) (*e*); 717 (1) (*e*); 742 (4) (*k, e, c*); 852 (6*b*) (*k, e, c*); 896 (4) (*k, e*); 923 (3) (*k, e*); 1036 (4*b*) (*k, e*); 1076 ($^1/_2$) (*k, e*); 1156 (4) (*k, e*); 1217 (3) (*k*); 1250 (4*b*) (*k, e*); 1451 (8*b*) (*k, e*); 1720±6 (3*b*) (*e*); 2869 (10) (*p, k, i, e*); 2926 (12*b*) (*q, k, i, e*); 2971 (12*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

7. *Cyclopentancarbonsäure-chlorid*, $C_5H_9 \cdot CO \cdot Cl$. Herstellung: 5 *g* Säure werden mit dem zweifachen Volum PCl_3 durch 10 Minuten erwärmt, nach einer Stunde dekantiert und unter Feuchtigkeitsausschluß zweimal fraktioniert. Sdp.$_{723}$ 159·6—160·6°; Sdp.$_{760}$ 161·4—162·4° (Lit. 160—162°; ohne Druckangabe). Pl.-Nr. 2120, m. F., Sp. 0·06, t=18; Pl. 2121, o. F., Sp. 0·06, t=12; Ugd. s. bis st., Spektrum s. st.; n=53.

$\Delta\nu$=312 (6*b*) (±*e, c*, +*a*); 387 (1) (*k*, ±*e*); 427 (8) (*k, i*, ±*e, c*); 477 (1) (*k, e*); 590 (0) (*e, c*); 643 (3*b*) (*k, c*); 715 (1) (*k, e*); 733 (0) (*e*?); 857 (3) (*k, e*); 898 (4) (*k, e*); 932 (0) (*k, e*); 1012 (3) (*k, e*); 1040 (2) (*k, e*); 1076 (1) (*k, e*); 1156 (0) (*k, e*); 1266 ($^1/_2$) (*k, e*); 1303 ($^1/_2$) (*k*?); 1342 (1) (*k, e*); 1446 (6) (*k, e*); 1791±11·5 (3*b*) (*e*); 2874 (10) (*p, k, i, e*); 2923 (10*b*) (*k, i, e*); 2967 (15*sb*) (*q, p, k, i, e*).

8. *Cyclobutancarbonsäure*, $C_4H_7 \cdot CO \cdot OH$. Die Darstellung der Cyclobutancarbonsäure wurde nach der Perkinschen Synthese, wie sie von Dox und Yoder[5] modifiziert worden ist, ausgeführt, jedoch mit der Abweichung, daß nicht das breiige Gemisch von Malonester und Natriumalkoholat zu Trimethylenbromid zufließen gelassen wurde, sondern die Lösung von zwei Grammatomen Natrium in absolutem Alkohol zu dem Gemisch von 1 Mol Malonester und 1 Mol Trimethylenbromid. Im übrigen wurde nach den Angaben von Perkin[6] verfahren.

Der aus der Cyclobutan-monocarbonsäure hergestellte Äthylester (Siedebereich: 1·0°) zeigte im Ramaneffekt die Anwesenheit von ungesättigter Substanz. Eine acidimetrische Titration der Säure ergab den theoretischen Wert. Es konnte sich also nur um eine Beimengung einer isomeren ungesättigten Säure handeln. Eine solche wäre die Allylessigsäure, die nur um wenige Grade tiefer siedet und deren Bildung nach dem Verlauf der Synthese verständlich ist.

Zur Trennung der beiden Isomeren wurde der Aethylester in trockenem CCl_4 gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit Brom behandelt bis die Bromfarbe längere Zeit bestehen blieb (diese Fähigkeit zur Bromaddition steht in Gegensatz zu den Angaben Perkins und anderer Autoren). Der Überschuß wurde mit einer Lösung von $NaHSO_3$ entfernt, die CCl_4-Schicht mit $CaCl_2$ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum mit Kolonne fraktioniert.

Nunmehr zeigte die Ramanaufnahme keine olefinische Doppelbindung und der Ester sowohl als auch die durch Verseifung gewonnene Säure addierte Brom auch nicht spurenweise.

Bei der Darstellung im größeren Maßstabe wurde direkt der bei der Synthese erhaltene, mit Allylmalonester verunreinigte Cyclobutan-dicarbonsäure-ester mit Brom so behandelt wie oben beschrieben. Die Addition betrug 10—20%.

---

[5] A. W. Dox und L. Yoder, Chem. Zbl. (1921) I, 999.

[6] W. H. Perkin, J. chem. Soc. London 51 (1887) 2.

Nach der Destillation im Vakuum, Verseifung und CO_2-Abspaltung erhielten wir direkt die *reine* Cyclobutancarbonsäure in einer Ausbeute von 20—25% bezogen auf die angewandte Menge Trimethylenbromid.

Die Ester (mit Ausnahme des Tertiär-butylesters) wurden auf die übliche Art, durch Sättigen eines Gemisches der Säure und dem entsprechenden Alkohol mit HCl-Gas dargestellt, das Säurechlorid durch einstündiges Erwärmen der Säure mit PCl_3, und der Tertiär-butylester durch 10-minuten-langes Erwärmen des Chlorids mit Tertiär-butylalkohol.

Reinigung in der üblichen Weise; vor der Aufnahme wurde mehrmals destilliert.

$Sdp._{720}$ 194° (Lit. 191°); $Sdp._{760}$ 196° [Lit. (Richter-Anschütz) 195°]; $n_{D,\,16{\cdot}4} = 1{\cdot}4449$ (Lit. $n_{D,\,16{\cdot}6} = 1{\cdot}4439$; Pl.-Nr. 1998, 2018, 2028, alle m. F., Sp. 0·06, t = 14. Pl. 1999, 2029, o. F., Sp. 0·04, t = 20. Ugd. m. bis st., Sp. m.; n = 58.

Im folgenden gibt der Index neben den Erregerlinien an, auf wievielen der 5 Aufnahmen die betreffende Linie gefunden wurde.

$\Delta\nu$ = 158 ($^1/_2$) (e_3); 242 (1) (e_4); 323 ($^1/_2$) (e_5); 440 (2) (k_1, f_1, e_5, c_1); 470 (1) (k_1, e_3, c_1); 595 ($^1/_2$) (e_3, c_1); 672 (1) (k_2, e_4); 724 (2) (k_2, e_5); 768 (2) (k_2, e_4); 786 (0) (e_1?); 866 (1) (k_1, e_4); 919 (3) (k_2, e_4); 942 (7*b*) (k_2, i_1, e_5). 1022 (4) (k_2, e_5); 1044 ($^1/_2$) (k_2, e_2); 1104 (3) (k_2, i_1, e_5); 1209 (3) (k_2, e_5); 1225 (1) (k_1, e_2); 1337 ($^1/_2$) (k_2, e_5); 1432 (3) (k_2, e_5); 1450 (4) (k_2, e_5); 1650 ± 7$^1/_2$ (3*b*) (g_2, e_5); 2868 (2) (k_2, e_2); 2926 (6) (q_2, k_2, e_5); 2954 (10) (q_2, k_2, i_1, e_5); 2982 (5*b*) (q_2, p_2, o_2, k_2, e_4).

9. *Cyclobutancarbonsäure-methylester,* $C_4H_7 \cdot CO \cdot OCH_3$. Darstellung siehe Nr. 8. $Sdp._{760}$ 135·4° (Lit. Sdp. 136—136·5°); $n_{D,\,17{\cdot}4} = 1{\cdot}4273$. Pl.-Nr. 2011, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2012. o. F., Sp. 0·06, t = 9; Ugd. m. , Sp. st.; n = 49.

$\Delta\nu$ = 296 (1) (*e*); 337 (1) (*e*); 400 (4*b*) (*k, e, c*); 593(0) (*e, c*); 685 (2)(*k, e, c*); 792 (2) (*k, e*); 854 (2) (*k, e*); 916 (6) (*k, e*); 944 (3) (*k, e*); 974 (3) (*k, e*); 1030 (4) (*k, e*); 1057 (4) (*k, e*); 1105 (3) (*k, e*); 1165 (1) (*k, e*); 1214 (3*b*) (*k, e*); 1361 ($^1/_2$) (*k, e*); 1440 (6) (*k, e*); 1463 (1) (*k*?); 1725 ± 7$^1/_2$ (4*b*) (*e*); 2868 (1) (*k, e*?); 2921 (6) (*q, o, k, e*); 2947 (10) (*q, k, i, e*); 2980 (4*b*) (*q, k, e*)

10. *Cyclobutancarbonsäure-aethylester,* $C_4H_7 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Darstellung siehe Nr. 8. $Sdp._{18}$ 47°; $Sdp._{760}$ 151·5—152·5° (Lit. $Sdp._{750}$ 151°); $n_{D,\,17{\cdot}6} = 1{\cdot}4270$ (Lit. $n_{D,\,18{\cdot}5} = 1{\cdot}4259$). Pl.-Nr. 2009, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2010, o. F., Sp. 0·06, t = 9; Ugd. m., Sp. st.; n = 47.

$\Delta\nu$ = 305 ($^1/_2$) (*e*); 353 (4*b*) (± *e, c*); 449 (0) (*e, c*); 687 (1) (*k, i, e*); 787 (1) (*k, e*); 855 (5) (*k, e, c*); 916 (3) (*k, e*); 943 (6) (*k, e*); 1007 (5) (*k, e*); 1049 (2) (*k, e*); 1107 (4) (*k, i, e*); 1210 (2) (*k, e*); 1338 (0) (*k, e*); 1442 (5) (*k, f, e*); 1724 ± 7 (5*b*) (*e*); 2868 (2*b*) (*k, e*); 2928 (12) (*q, k, i, e*); 2954 (10) (*k, e*); 2974 (12*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

11. *Cyclobutancarbonsäure-n-propylester,* $C_4H_7 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Darstellung siehe Nr. 8. $Sdp._{760}$ 173·5—174·1° (Lit. unbekannt). $n_{D,\,21{\cdot}0} = 1{\cdot}4289$. Pl.-Nr. 2063, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2064, o. F., Sp. 0·04, t = 20; Ugd. m., Sp. m.; n = 43.

$\Delta\nu$ = 165 (1) (*e*?); 293 (1) (± *e*); 366 (00) (*e*); 688 (0) (*k, e*); 751 (0) (*k, e, c*); 865 ($^1/_2$) (*k, e*); 918 (4) (*k, e*); 951 (3) (*k, e*); 1030 (3) (*k, i, e*); 1060 ($^1/_2$) (*k, i, e*); 1107 (1) (*k, i, e*); 1207 (0) (*e*?); 1277 (0) (*e*?); 1344 (1) (*e*); 1375 (1) (*k, e*); 1444 (4) (*k, e*); 1725 ± 7 (2*b*) (*e*); 2874 (5) (*k, e*); 2919 (7) (*k*); 2938 (11*b*) (*q, k, e*); 2973 (8*b*) (*q, p, o, k, e*).

12. *Cyclobutancarbonsäure-i-propylester,* $C_4H_7 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Darstellung siehe Nr. 8. $Sdp._{760}$ 161·3—162·3° (Lit. unbekannt). $n_{D,\,21{\cdot}0} = 1{\cdot}4234$. Pl.-Nr. 2056, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2057, o. F., Sp. 0·06, t = 9; Ugd. s., Sp. st.; n = 47.

$\Delta\nu$=232 (½) (*e*, *c*); 292 (3) (±*e*); 427 (2) (*k*, ±*e*, *c*); 689 (0) (*e*?); 800 (0) (*e*, *c*); 831 (3) (*k*, *e*, *c*); 912 (3) (*k*, *e*); 948 (6) (*k*, *e*); 1025 (2) (*k*, *e*); 1050 (½) (*k*, *e*); 1106 (2) (*k*, *e*); 1142 (½) (*k*, *e*); 1179 (1) (*k*, *e*); 1214 (1) (*k*, *e*); 1333 (1) (*k*, *e*); 1444 (4*b*) (*k*, *f*, *e*); 1719±7 (2*b*) (*e*); 2815 (½) (*k*); 2872 (3) (*k*, *e*); 2917 (8) (*q*, *k*); 2939 (12*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2980 (10) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

13. ***Cyclobutancarbonsäure-tert.-Butylester***, $C_4H_7 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung siehe Nr. 8. Die Substanz ist wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern enthält noch unveresterte Säure. $Sdp._{760}$ 178·8—180·8° (Lit. unbekannt). $n_{D,\,21·0}$=1·4333. Pl.-Nr. 2050, m. F., Sp. 0·06, t=14; Pl. 2051, o. F., Sp. 0·06, t=9; Ugd. s., Sp. m.; etwas unterexponiert. n=43.

$\Delta\nu$=240 (0) (*e*); 321 (1*b*) (*e*); 458 (1) (*e*, *c*); 552 (00) (*e*); 595 (0) (*e*, *c*); 679 (0) (*e*); 736 (½) (*k*, *e*, *c*); 842 (1) (*k*, *e*, *c*); 872 (1) (*e*); 918 (3) (*k*, *e*); 945 (4) (*k*, *e*); 1022 (3) (*k*, *e*); 1044 (½) (*e*); 1102 (1) (*k*, *e*); 1202 (½) (*k*, *e*); 1244 (½) (*k*, *e*); 1377 (0) (*e*); 1445 (4*b*) (*k*, *e*); 1716 (0*b*) (*e*); 2867 (2) (*k*, *e*); 2927 (7*b*) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2977 (8*b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

14. ***Cyclobutancarbonsäure-chlorid***, $C_4H_7 \cdot CO \cdot Cl$. Darstellung siehe Nr. 8 $Sdp._{760}$ 138·6—139·6° (Lit. 142—143°, 137—139°). Pl.-Nr. 2033, m. F., Sp. 0·06, t=14; Pl. 2034, o. F., Sp. 0·06, t=9; Ugd. s., Sp. st.; n=63.

$\Delta\nu$=188 (4) (+*k*, ±*e*, *c*); 262 (2*b*) (*e*); 336 (8*b*) (*k*, ±*e*, *c*); 425 (10) (*k*, *i*, *f*, ±*e*, *c*); 482 (3) (*k*, ±*e*, *c*); 507 (3) (*k*, *e*); 556 (3*b*) (*e*, *c*); 640 (4) (*k*, *e*, *c*); 710 (5) (*k*, *e*); 793 (2) (*k*, *e*); 918 (5) (*k*, *e*); 949 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1015 (5) (*k*, *e*); 1060 (4) (*k*, *e*); 1102 (2) (*k*, *e*); 1193 (3) (*k*, *e*); 1208 (3) (*k*, *e*); 1243 (2) (*k*, *e*); 1313 (2) (*e*); 1441 (6) (*k*, *e*); 1789±10 (5*b*) (*e*); 2868 (3) (*k*, *e*); 2918 (8) (*q*, *k*, *e*); 2951 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2985 (12*b*) (*q*, *k*, *e*).

Über die Konstitution der Solorinsäure

Von

G. Koller und H. Russ

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 21. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 21. 1. 1937)

In einer unserer schönsten Hochgebirgsflechten, der Solorina crocea (L), einer in Lagen über 2000 *m* vorkommenden Laubflechte, findet sich eine orangerot gefärbte Flechtensäure, die sogenannte Solorinsäure. Die Verbindung kommt stets nur im Marke der Flechte zur Ausscheidung, welches deshalb ziegelrot gefärbt erscheint und der rindenlosen Unterseite des Thallus eine intensiv orangerote Farbe erteilt. Die Flechte scheint übrigens früher von der ländlichen Bevölkerung für Färbereizwecke verwendet worden zu sein.

Wir trafen die Flechte nach vielen Bemühungen am Zirbitzkogel, dem höchsten Punkt der Seetaleralpen, in größerer Menge an. Die Standorte liegen hauptsächlichst an Steilhängen, welche vom Hauptkamm ostwärts gegen den Kessel des Wild- und Lavantsees abfallen. Die Flechte wächst dort an erdigen Stellen und gedeiht an manchen Punkten sehr reichlich. Sie wurde mit breiten Messern von der erdigen Unterlage abgehoben, wobei es sich naturgemäß nicht verhindern ließ, daß unserer Schätzung nach, besonders an feuchten Tagen, bis 90% des Materials Erde und Sand ausmachten. Ein Teil der Flechte wurde uns von Herrn Dr. Maximilian Steiner, Dozent am botanischen Institut der Technik in Stuttgart, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle ergebenst danken möchten.

In der Literatur liegen über die Solorinsäure bereits verschiedene Berichte vor. Vor allem haben sich besonders O. Hesse und Zopf mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben beschäftigt. Zopf [1] sprach der Verbindung ein Anthracengerüst zu, ohne allerdings einen experimentellen Beweis hiefür zu erbringen und diskutierte die Bruttoformeln $C_{15}H_{14}O_5$ und $C_{18}H_{17}O_6$. An Derivaten gewann er eine Diacetylverbindung. Ferner liegt eine genaue Untersuchung der Absorptionsspektren vor. Hesse lehnte die Ergebnisse Zopfs zum Teile ab und erteilte der Solorinsäure die Bruttoformel $C_{24}H_{22}O_8$ [2]. Er gewann eine Diacetyl- und eine Monobenzoylverbindung und durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das sogenannte Solorinol $C_{24}H_{24}O_7$. Ferner wies er in der Flechtensäure eine Methoxylgruppe nach und glaubte als Endergebnis seiner Untersuchungen für den Naturstoff Formel I vorschlagen zu dürfen.

Nach mehrjährigem Sammeln standen uns 15·5 *kg* der mit Erde behafteten Flechte zur Verfügung. Durch eine mehrtägige

[1] Liebigs Ann. Chem. **284** (1895) 111—114; **340** (1905) 308; Zopf, „Die Flechtenstoffe" (1907) 312.

[2] J. prakt. Chem. (2) **92** (1915) 440.

Ätherextraktion der fein zerriebenen Flechte wurde eine noch unreine Säure erhalten, welche durch wiederholtes Umlösen aus Benzol und Eisessig und durch Hochvakuumsublimation vollständig gereinigt werden konnte. Die Verbindung zeigte die von ZOPF beobachtete Kristallform, sie schmolz bei 203·5° (unkorr.) im evakuierten Röhrchen ohne Zersetzung. Durch weiteres Umlösen konnte der Schmelzpunkt nicht weiter verändert werden und auch die chromatographische Analyse zeigte, daß die Solorinsäure eine einheitliche Verbindung vorstellt. Der Stoff erwies sich als optisch inaktiv. Unsere Analysen bestätigten die Ergebnisse ZOPFS. Wir fanden durchschnittlich 65·6% C, 5·3% H. Dieser Befund ermöglicht es nun keineswegs über die Bruttoformel eine sichere Aussage zu machen, da eine ganze Reihe von empirischen Formeln obiger Zusammensetzung folgen. Von uns in Erwägung gezogen wurden: $C_{15}H_{14}O_5$, $C_{18}H_{16}O_6$, $C_{18}H_{18}O_6$, $C_{19}H_{18}O_6$, $C_{21}H_{20}O_7$, $C_{22}H_{22}O_7$ und endlich die Formel O. HESSES $C_{24}H_{22}O_8$. Vorerst wurden wir durch das Verhalten der Solorinsäure bei der katalytischen Hydrierung zur Annahme gebracht, daß die Flechtensäure kein echt aromatisches Gebilde vorstellt. Denn sie nahm bereits unter milden Hydrierungsbedingungen 15 Mole Wasserstoff auf und ging hiebei in eine kristallisierte Verbindung in geringer Menge und ein Gemisch öliger, zum Teil noch methoxylhaltiger Reduktionsprodukte über. Rahmenversuche jedoch, welche wir mit Tetraoxy-anthrachinonen vornahmen, zeigten zu unserer Überraschung, daß auch diese Stoffe bereits unter milden Reduktionsbedingungen mit Palladium-Tierkohle bei Zimmertemperatur Kernhydrierungen erleiden. Die Bereitwilligkeit, katalytisch erregten Wasserstoff unter gelinden Bedingungen aufzunehmen, kann in diesem Falle demnach nicht als Argument gegen den aromatischen Charakter gewertet werden.

Wir wollen fernerhin vorwegnehmen, daß alle jene Formeln, welche weniger Kohlenstoffatome als 21 enthalten, ausgeschlossen werden konnten. Denn es gelang uns durch Abbau nachzuweisen, daß der Solorinsäure zumindest 21 Kohlenstoffatome zukommen müssen. In engere Wahl kamen daher $C_{21}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{22}O_7$, während die Formel $C_{24}H_{22}O_8$ auf Grund des Methoxylgehaltes und der Molekelgewichtsbestimmungen an der Solorinsäure selbst und der Methyl-solorinsäure höchst unwahrscheinlich erscheint.

Die Formel $C_{21}H_{20}O_7$ unterscheidet sich von $C_{22}H_{22}O_7$ durch einen Mindergehalt von 0·7% C und 0·3% H, eine Differenz, welche bei der Elementaranalyse bereits recht schwer wahrzu-

nehmen ist. Da jedoch unsere Analysenzahlen niemals die C- und H-Werte, welche die Formel $C_{22}H_{22}O_7$ erfordert, erreichten, halten wir die Formel $C_{21}H_{20}O_7$ für die wahrscheinlichere. Weiter gestützt wird diese Annahme durch die Analysen der Trimethyläther-solorinsäure, der Triacetyl-solorinsäure, des Solorinsäureoxims und anderer Derivate.

Im Verlaufe unserer weiteren Untersuchung legten wir vorerst vorwiegend großes Gewicht auf die Klärung der Sauerstoffunktionen.

Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe einer Spur konzentrierter Schwefelsäure gewannen wir eine Triacetylverbindung $C_{27}H_{26}O_{10}$, durch Methylieren mit Dimethylsulfat eine Trimethylverbindung $C_{24}H_{26}O_7$. Die Solorinsäure enthält demnach drei freie Hydroxylgruppen.

Da die Flechtensäure weder beim Verestern mit Eisessig und Salzsäure noch beim Kochen mit Eisessig allein Acetylreste aufnimmt, halten wir die Solorinsäure für keinen Alkohol, sondern für ein dreiwertiges Phenol. Die Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure führt zu keinem Eintritt von Methoxylresten; die Flechtensäure ist deshalb keine Carbonsäure, eine Tatsache, welche sich mit der Unlöslichkeit in wässerigen Alkalibicarbonatlösungen deckt.

In der Verbindung ist eine Methoxylgruppe enthalten und es sind nicht wie Hesse angibt, zwei derartige Gruppierungen nachzuweisen.

Wir konnten ferner eine Chinongruppierung wahrscheinlich machen. Die Solorinsäure selbst erweist sich nämlich gegen die Luftoxydation in alkalischer Lösung vollständig indifferent; es kann sich in der Flechtensäure deshalb in keinem Falle um einen Stoff handeln, der anthranol- oder oxyanthranolähnlich gebaut ist, da derartige Verbindungen durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung sehr rasch in die entsprechenden Anthrachinone übergeführt werden. Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wurde eine Verbindung $C_{21}H_{22}O_6$ gewonnen, welcher wir die Formel eines Anthranols zuschreiben. Durch Luftoxydation dieses Reduktionsproduktes in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur wird tatsächlich Solorinsäure zurückgewonnen. Die Flechtensäure ist demnach ein Chinon.

Einen weiteren Beitrag zur Erkenntnis der Sauerstofffunktionen brachte die Oximierung. Während Tetraoxy-anthra-

chinone bei Zimmertemperatur oder gelindem Erwärmen, wie wir uns an den uns zugänglichen Substanzen dieser Stoffklasse überzeugen konnten, nicht oximierbar sind, reagiert Solorinsäure in essigsaurer Lösung unter diesen Bedingungen glatt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Solorinsäure-monoxims $C_{21}H_{21}O_7N$. Es ist deshalb der Solorinsäure außer den beiden, der Chinongruppierung angehörigen, reaktionsträgen Carbonylgruppen, eine weitere Ketogruppe zuzuschreiben. Über die Bindungsart dieser Gruppe ließen sich nun insoweit Anhaltspunkte gewinnen, als ein Umsatz mit Anilin in der Kälte nicht festzustellen war, ein Zeichen dafür, daß es sich um keinen Phenolaldehyd mit di-orthoständigen, phenolischen Hydroxylgruppen handeln konnte, da diese Gruppierung, welche in komplizierten Flechtenstoffen öfters nachgewiesen wurde, eine große Reaktionsfähigkeit gegen Anilin and andere aromatische primäre Basen bedingt. Wenn auch dadurch eine Aldehydgruppe von anderen Bindungsverhältnissen nicht vollends auszuschließen war, so konnten wir dennoch durch einen Abbau der Solorinsäure und der Trimethyläther-solorinsäure, welcher diese fragliche Carbonylgruppe mit weiteren fünf Kohlenstoffatomen aus dem Flechtensäuremolekül entfernte, in diesem Punkte Sicherheit gewinnen. Wird nämlich die Solorinsäure unter Zugabe von Phenol im Kohlendioxydstrom mit Jodwasserstoffsäure (D 1·7) gekocht, so treten drei Spaltstücke auf. Ein Alkyljodid, welches wir über die Pyridinanlagerungsverbindung mit Jodmethyl identifizieren konnten, ferner eine höhere Fettsäure, die als *n*-Capronsäure (II) erkannt wurde und schließlich eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$, welche gelbgefärbt, methoxyl- und halogenfrei ist. Dieses Ablösen einer Seitenkette unter nicht besonders aggressiven Bedingungen, unter Auftreten einer Carboxylgruppe wird wohl nur dann verständlich, wenn diese Seitenkette durch eine zum Anthracenkern α-ständige Carbonylgruppe labilisiert wird, wobei dieser Vorgang durch die benachbarten Phenolhydroxyle begünstigt werden dürfte. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich auch daraus, daß bei der durchgreifenden Oxydation der Flechtensäure in der Kälte ebenfalls *n*-Capronsäure auftritt; würde die Carbonylgruppe überhaupt nicht in der Hexylseitenkette oder an anderer Stelle stehen, so müßte *n*-Heptylsäure bzw. eine niederere Fettsäure unter den Oxydationsprodukten aufgefunden werden. Über die Haftstelle des Capronylrestes konnte durch Zinkstaubdestillation entschieden werden. Die Solorinsäure liefert hiebei 2-Methyl-anthracen (III),

während das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure isolierte Abbauprodukt $C_{14}H_{10}O_5$ Anthracen gibt. Daraus ergibt sich, daß die Methylgruppe im 2-Methyl-anthracen wahrscheinlich aus dem ersten Kohlenstoffatom der Capronylseitenkette gebildet wird, und daß letztere deshalb in Stellung 2 am Anthracengerüste anzunehmen ist. Daß dieser Capronylrest ferner nicht in Form eines O-Acylrestes in der Solorinsäure vorliegt, ergibt sich aus der großen Laugenbeständigkeit der Solorinsäure.

Sichere Angaben über die Stellung der phenolischen Hydroxylgruppen am Anthracenkern konnten wir durch Untersuchung des Jodwasserstoffspaltstückes $C_{14}H_{10}O_5$ gewinnen. Dieser Stoff enthält zwei Wasserstoffatome mehr und ein Sauerstoffatom weniger als einem Tetraoxyanthrachinon entspricht. Wir faßten ihn deshalb als das Anthranol eines Tetraoxyanthrachinons auf. Dementsprechend konnte die Verbindung durch Luftoxydation in alkalischer Lösung in einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren und ein Sauerstoffatom reicheren Körper $C_{14}H_8O_6$ umgewandelt werden. Ein Tetraacetat und eine Tetramethylverbindung zeigten vier phenolische Hydroxyle an. Der Stoff ist auffallender Weise in Alkalibicarbonaten löslich. Die Liebenswürdigkeit der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt (Main)-Höchst ermöglichte es uns durch Überlassen einer Reihe von ihr dargestellter isomerer Tetraoxyanthrachinone unter den 21 möglichen isomeren Verbindungen eine engere Auswahl auf Grund der Löslichkeit in Bicarbonat, der Färbungen beim Lösen in Laugen und der Sublimationstemperaturen zu treffen. Es ergab sich zu unserer Überraschung, daß das symmetrisch gebaute 1, 3, 6, 8-Tetraoxyanthrachinon (IV), in Form seines Tetraacetats und seines Tetramethyläthers verglichen, mit unserem Abbaustoff identisch ist.

Diese Tatsache ermöglichte es nun für die Solorinsäure selbst eine Formel aufzustellen. Die Capronylseitenkette ist in eine der beiden verfügbaren 2-Stellungen am Anthracenkern zu verweisen. Unsicherheit herrscht allein über die Lage der Methoxylgruppe. Da es jedoch sehr wahrscheinlich erscheint, daß jene phenolischen Hydroxylgruppen, welche sterisch am wenigsten behindert sind, auch am ehesten die Geneigtheit zeigen bei einem biochemischen Methylierungsvorgang in Reaktion zu treten und außerdem in der Mehrzahl der beobachteten Fälle, in Flechtenstoffen zumindest, Methoxylreste paraständig zu einer Carboxylgruppe oder Depsidbindung, also einer Carbonylgruppe anzutreffen sind, daß auch im Falle der Solorinsäure die Methoxyl-

gruppe in die Stellung 6 am Anthracenkern zu verweisen ist. Für die Solorinsäure würde sich demnach Formel V ergeben.

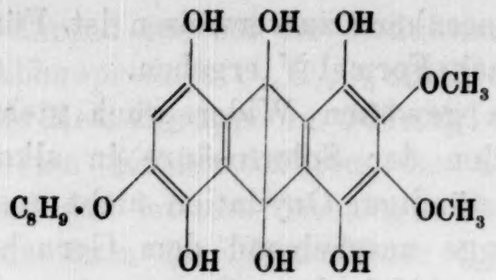
Mit dieser Formel in einem gewissen Widerspruch steht der Befund, daß bei der Oxydation der Solorinsäure in alkalischer Lösung mit einer zur vollständigen Oxydation nicht ausreichenden Kaliumpermanganatmenge anscheinend dem Geruche nach Acetaldehyd und auch höhere Aldehyde auftreten. Acetaldehyd konnte über die Dimedonverbindung nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Stoffe dürfte nun damit erklärt werden, daß zu einem sehr geringen Teil die der Carbonylgruppe in der Seitenkette benachbarten Methylenreste von der Ketogruppe ausgehend im ersten Stadium der Oxydation, also bevor das Abreißen der Seitenkette vom Anthracenkern eintritt, mit Sauerstoff beladen werden und die restlichen Kohlenstoffatome in Gestalt von Aldehyden abgelöst werden.

Eine weitere Schwierigkeit bereitete uns die Tatsache, daß die Trimethyläthersolorinsäure nicht mehr oximierbar ist. Es könnte sich hiebei um eine sterische Hinderung oder eine Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin überhaupt handeln.

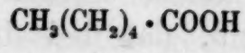
Es ist nun nicht ohne Interesse, Betrachtungen über die Bedeutung der Solorinsäure für die Flechte anzustellen.

Wir glauben hier zwei Annahmen aussprechen zu dürfen, welche aus den tatsächlichen Lebensverhältnissen der Solorina crocea heraus, eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen. Während viele Flechten eine farblose Unterseite zeigen, finden wir diese bei der Solorina crocea intensiv orangerot gefärbt. Es wäre nun nicht unmöglich, daß diese Einlagerung einer roten Flechtensäure an der Unterseite dazu dient, Wärmestrahlen, welche in kalten Nächten von dem bei Tage von der Sonne beschienenen Boden ausgehen, mit Hilfe des roten Pigmentes aufzunehmen und im Flechtenkörper in Form von Wärme festzuhalten. Andererseits könnte es sich bei dieser Anordnung darum handeln, das blaue und grüne Licht, welches durch die Chlorophyll führende Thallusoberseite hindurchdringt, in der roten Markschicht der Flechte zu absorbieren und der Assimilation dienstbar zu machen. Dafür würde sprechen, daß die Solorinsäure in Blau und Grün Absorptions-optima aufweist.

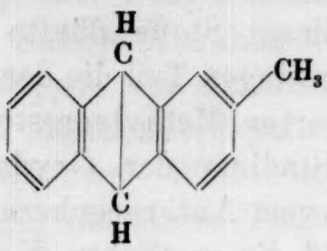
Es sind Untersuchungen im Gange über die Stellung der Seitenkette, der Carbonylgruppe und des Methoxylrestes auf anderem Wege Sicherheit zu gewinnen.



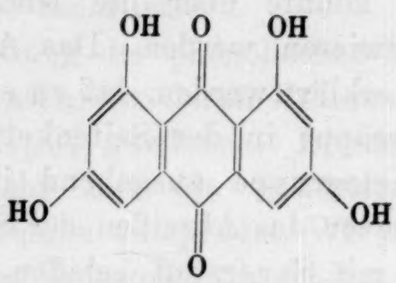
I.



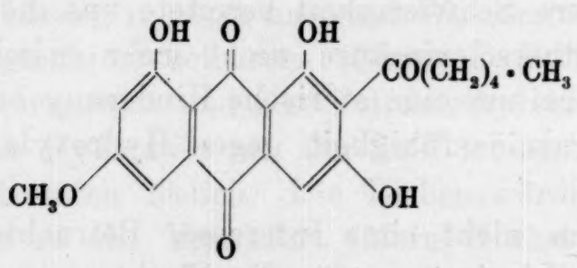
II.



III.



IV.



V.

Experimenteller Teil.

15·5 *kg* des rohen erdigen Flechtenmaterials wurden vier Tage mit Äther im Extraktor ausgezogen. Es wurde nun der Äther, welcher sehr stark grünbraun gefärbt war, durch Absaugen von dem orange gefärbten Kristallpulver getrennt. Ausbeute an roher Säure 15 *g*. Sie war noch behaftet mit geringen Mengen einer weißen Verbindung. Es wurde mit Wasser verrieben und neuerlich abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dreimaligem Umlösen aus Benzol lag der Schmp. bei 203° konstant. Die Substanz zeigte als dünnes Häutchen grünlichen Schimmer. Ein Teil der Säure wurde aus Eisessig umgelöst. Die Verbindung ließ sich im Hochvakuum sublimieren, bei 0·004 *mm* ging der Stoff zwischen 215—225° in Form eines orangeroten Kristallpulvers über, dessen Schmelzpunkt und analytische Zusammensetzung keine weitere Veränderung aufwies. Um ganz sicher zu gehen, daß eine einheitliche Verbindung vorliege, haben wir eine kleine Menge der Flechtensäure aus Benzol an Tonerde (nach BROCKMANN) adsorbiert. Das Chromato-

gramm wurde mit Chloroform-Benzol (1 : 1) entwickelt und hiebei eine homogene einheitliche violettrote Schicht erhalten, welche unter der Analysenlampe am obersten und untersten Rande eine Spur einer helleren Fluoreszenz aufwies. Es wurde die Mittelschichte herausgenommen und mit Hilfe eines Extraktors ein Teil der Substanz zurückgewonnen. Die Flechtensäure war sehr schwer zu eluieren und schien mit der Tonerde eine sehr feste Verbindung einzugehen. Die so erhaltene Flechtensäure wurde neuerlich aus Eisessig umgelöst, der Schmelzpunkt war wieder 203°, die Analysenzahlen blieben unverändert. Die Versuche, durch weiteres Umlösen den Schmelzpunkt zu verändern, führten ebenfalls zu keinem Ergebnisse, so daß an der Einheitlichkeit der Solorinsäure nicht zu zweifeln ist.

3·921 *mg* Sbst.: 1·980 *mg* H_2O, 9·472 *mg* CO_2. — 3·477 *mg* Sbst.: 1·735 *mg* H_2O, 8·395 *mg* CO_2. — 4·500 *mg* Sbst.: 2·116 *mg* H_2O, 10·826 *mg* CO_2. — 0·01670 *g* Sbst.: 0·00789 *g* H_2O, 0·04011 *g* CO_2. — 0·02410 *g* Sbst.: 0·01128 *g* H_2O, 0·05794 *g* CO_2. — 3·850 *mg* Sbst.: 1·881 *mg* H_2O, 9·276 *mg* CO_2. — 0·0934 *g* Sbst.: 0·0555 *g* AgJ. — 0·1098 *g* Sbst.: 0·0656 *g* AgJ. — 3·348 *mg* Sbst.: 1·51 *cm*³ *n*/30 $Na_2S_2O_3$. — 0·521 *mg* Sbst. in 4·974 *mg* Campher $\Delta = 10°$. — 1·013 *mg* Sbst. in 15·664 *mg* Campher $\Delta = 6·2°$.

$C_{21}H_{20}O_7$.	Ber.	C	65·60,	H	5·25,	OCH_3	8·08,	Mol-G. 384·16.
	Gef.	„	65·38,	„	5·65,	„	7·84,	„ 418·9.
	„	„	65·85,	„	5·58,	„	7·89,	„ 417·2.
	„	„	65·63,	„	5·26,	„	7·77.	
	„	„	65·50,	„	5·29.			
	„	„	65·56,	„	5·24.			
	„	„	65·71,	„	5·47.			

Die Verbindung ist in Natriumbicarbonatlösung unlöslich: sie färbt auf mit Tannin, Alaun und Weinstein gebeizter Wolle mit einem braunstichigem Violett.

Acetylierung der Solorinsäure.

0·05 *g* reiner Solorinsäure wurden mit 5·5 *cm*³ Essigsäureanhydrid und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure 1·5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Die Substanz ging in Lösung, wobei die anfangs orangerot gefärbte Flüssigkeit gegen Gelb abblaßte. Es wurde dann in kaltes Wasser gegossen und die gelbe anfangs klebrige, dann kristallinische Masse abgesaugt. Ausbeute: 0·06 *g*, Schmp. 142° (evakuiertes Röhrchen). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther wurde der Schmp. 147° erreicht. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 12 *mm*/100° getrocknet.

4·022 *mg* Sbst.: 1·903 *mg* H_2O, 9·363 *mg* CO_2. — 5·969 *mg* Sbst.: 3·56 *cm*³ *n*/100 $Na_2S_2O_3$. — 6·186 *mg* Sbst.: 3·64 *cm*³ *n*/100 $Na_2S_2O_3$. — 2·869 *mg* Sbst.: 0·97 *cm*³ *n*/30 $Na_2S_2O_3$.

$C_{27}H_{26}O_{10}$. Ber. C 63·50, H 5·14, $CO \cdot CH_3$ 25·30, OCH_3 6·08.
Gef. „ 63·49, „ 5·29, „ 25·66, „ 5·83.
„ 25·31.

Es liegt demnach eine Triacetylverbindung vor. Die Substanz ist in verdünnter Lauge unlöslich.

Rückverseifung der Acetyl-solorinsäure.

0·02 *g* der Acetyl-solorinsäure wurden mit 0·5 *cm*³ einer 5%igen Kalilauge und 1/2 *cm*³ Methylalkohol im Wasserstoffstrome erhitzt. Die violette Lösung wurde angesäuert und die rote Fällung abgesaugt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig lag der Schmp. bei 203°. Der Mischschmelzpunkt mit Solorinsäure lag bei derselben Temperatur.

Solorinsäure-trimethyläther.

0·3 *g* Flechtensäure wurden mit Wasser befeuchtet und portionenweise insgesamt mit 30 *cm*³ Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge 10%iger Kalilauge in einem Fläschchen versetzt. Die Temperatur wurde um 40° gehalten. Die alkalische, gelbliche Lösung, welche geringe Mengen roter Aggregate enthielt, wurde mit Benzol ausgeschüttelt, das Extraktionsmittel mit Chlorcalcium getrocknet. Es wurden so 0·35 *g* einer gelblichen Kristallmasse erhalten, die nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol bei 130·5° (evakuiertes Röhrchen) schmolz. Die Substanz ist in Lauge unlöslich.

Bei 100°/12 *mm* getrocknet ergaben sich folgende Analysenwerte.

3·706 *mg* Sbst.: 2·106 *mg* H_2O, 9·220 *mg* CO_2. — 0·1165 *g* Sbst.: 0·2472 *g* AgJ. — 2·388 *mg* Sbst.: 4·06 *cm*³ *n*/30 $Na_2S_2O_3$. — 1·680 *mg* Sbst.: 2·87 *cm*³ *n*/30 $Na_2S_2O_3$. — 0·1651 *g* Sbst. in 11·2349 *g* Benzol $\Delta = 0·17°$. — 1·164 *mg* Sbst. in 14·039 *mg* Campher $\Delta = 7·5°$.

$C_{24}H_{26}O_7$. Ber. C 67·57, H 6·15, OCH_3 29·11, Mol-G. 426·20.
Gef. „ 67·85, „ 6·36, „ 28·03, „ 432·2.
„ 29·30, „ 442·2.
„ 29·44.

Zinkstaubdestillation der Solorinsäure.

Je 0·2 *g* Solorinsäure wurden mit je 20 *g* Zinkstaub verrieben und in einem Rohr, welches beidseitig offen war, unter Durchleiten von Wasserstoff über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Es trat ein öliges Destillat auf, welches sofort kristallisierte. Der Kohlenwasserstoff lag in einer Menge von 0·1 *g* vor. Er zeigte in Benzol eine lebhafte grüne Fluoreszenz. Bei 0·2 *mm*

Druck destillierte die Hauptmenge zwischen 75—125°. Die mit Öl behaftete Masse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 191°. Nach neuerlichem Umlösen wurde bei 115—130° (0·2 *mm*) eine Kristallmasse gewonnen, welche bei 205—206° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Methyl-anthracen (Schmp. 207—207·5°) lag bei 207—207·5°. Es wurde zur Sicherheit untersucht, ob Anthracen mit Methyl-anthracen gemengt, eine Depression des Schmp. geben. Die Depression betrug nur 6—7°, war jedoch deutlich wahrnehmbar.

Nach neuerlicher Sublimation wurde zur Analyse gebracht.

2·784 *mg* Sbst.: 1·607 *mg* H_2O, 9·571 *mg* CO_2.

$C_{15}H_{12}$. Ber. C 93·70, H 6·29.
Gef. „ 93·76, „ 6·46.

Es liegt demnach 2-Methyl-anthracen vor.

Solorinsäure-Anthranol.

0·1402 *g* Solorinsäure wurden mit 20 cm^3 Eisessig und 6 *g* Zinkstaub, der in Portionen eingetragen wurde, gekocht. Die anfangs rötliche Lösung wurde bald blaßgelb. Nach 3/4 Stunden wurde in Wasser gegossen und die Substanz mit Chloroform ausgeschüttelt. Der ölige, gelbe Rückstand wurde bald kristallin. Nach dem Umlösen aus verdünntem Eisessig lag der Schmp. bei 171° (evakuiertes Röhrchen), Ausbeute 0·079 *g*.

Nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig wurde der Schmp. 173° erreicht. Die Analyse zeigte, daß ein Sauerstoff entfernt und zwei Wasserstoffe eingetreten sind.

4·515 *mg* Sbst.: 2·511 *mg* H_2O, 11·282 *mg* CO_2. — 4·459 *mg* Sbst.: 2·501 *mg* H_2O, 11·084 *mg* CO_2.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68·08, H 5·99.
Gef. „ 68·14, „ 6·22.
„ „ 67·79, „ 6·27.

Luftoxydation des Solorinsäure-anthranols Schmp. 173°.

0·1 *g* der reinen Verbindung wurden mit 30 cm^3 einer 10%igen Kalilauge in Lösung gebracht. Die anfangs farblose Lösung wurde an der Luft sofort und besonders beim Schütteln mißfarben, dann violett. Nach sechsstündigem Durchleiten von Luft wurde die Lösung angesäuert und die dunkelbraunen Flocken abgesaugt. Zur Reinigung wurde bei 200—230° (0·007 *mm*) ein dunkelrotes Öl überdestilliert, welches sofort kristallisierte. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig und neuerliche Sublimation wurde der Schmp. auf 202° gebracht. Der Mischschmelzpunkt mit Solorinsäure lag ebenso.

3·568 *mg* Sbst.: 1·800 *mg* H_2O, 8·647 *mg* CO_2.
$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65·60, H 5·25.
Gef. „ 66·09, „ 5·64.

Oximierung der Solorinsäure.

0·2 *g* Solorinsäure wurden in 150 *cm*³ Alkohol unter leichtem Erwärmen gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 0·3776 *g* Hydroxylaminchlorhydrat (MERK) und 0·2560 *g* wasserfreier Soda versetzt. Um die überschüssige Salzsäure zu binden wurde Natriumacetat hinzugegeben und hierauf mit Essigsäure schwach angesäuert. Es blieb 1½ Tage stehen und dann im Exsiccator langsam eingedunstet. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0·23 *g*.

Es wurde viermal aus Benzol umgelöst und aus Alkohol + Wasser umgefällt. Der Schmp. lag bei 223° (evakuiertes Röhrchen) unter Zersetzung.

4·243 *mg* Sbst.: 2·096 *mg* H_2O, 9·771 *mg* CO_2. — 8·100 *mg* Sbst.: 0·2499 *cm*³ N_2 (743 *mm*, 24°). — 7·848 *mg* Sbst.: 0·2430 *cm*³ N_2 (747 *mm*, 24°). — 10·920 *mg* Sbst.: 0·3312 *cm*³ N_2 (745 *mm*, 23°).
$C_{21}H_{21}O_7N$. Ber. C 63·13, H 5·30, N 3·51.
Gef. „ 62·80, „ 5·52, „ 3·47.
„ 3·50.
„ 3·43.

Es wurden Versuche über die Oximierbarkeit anderer Tetraoxyanthrachinone unternommen, und die Feststellung gemacht, daß unter derartigen Bedingungen an der Chinongruppierung keine Oximierung eintritt.

Jodwasserstoffspaltung der Solorinsäure.

1 *g* Solorinsäure wurde mit 3 *g* Phenol und 15 *cm*³ Jodwasserstoffsäure (Dichte 1·7) im Kohlendioxydstrom im Ölbade auf 150° erhitzt. Es ist zweckmäßig den Versuch in einem Makro-Methoxylapparat vorzunehmen. Die Vorlage wurde, um eine sichere Feststellung zu treffen, daß die Solorinsäure tatsächlich ein Methyläther ist, mit einigen Tropfen Pyridin (MERK) und Alkohol beschickt und während des Versuches mit lauem Wasser auf höhere Temperatur gebracht. Bei 150° (Ölbadtemperatur) begann eine stürmische Zersetzung und die anfangs unbenetzbare Säure verschwand. Hierauf begann die Abscheidung von gelben Nadeln und im Kühler traten schwere bräunliche Tropfen auf. Die Pyridinlösung in der Vorlage färbte sich bald gelb. Nach vier Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Der Inhalt der Vorlage wurde im Exsiccator alkoholfrei gemacht und das zu-

rückbleibende gelbe Öl mit einer Spur Pyridinjodmethylat (Schmp. 116°) angeimpft. Die sofort kristallisierende Verbindung schmolz, mit Alkohol gewaschen und sorgfältig getrocknet, bei 117° und gab mit Pyridinjodmethylat gemengt keine Depression des Schmelzpunktes. Es liegt demnach in dem abgespaltenen Jodalkyl zweifellos Jodmethyl vor.

Beim Abnehmen des Zersetzungskolbens trat bereits ein intensiver Fettsäuregeruch in Erscheinung. Es wurde der mit gelben Kristallen erfüllte Kolbenrückstand mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Die auf der Nutsche verbliebene Substanz wurde mit wenig Äther, der zum Filtrate gegeben wurde, gewaschen. Ausbeute 0·65 *g*. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 334° unkorr. (in einer Paraffineprouvette). Der Stoff wurde im Hochvakuum sublimiert. Er ging bei 0·006 *mm* zwischen 230—250° in Form gelber Nadeln über, welche nach Umlösen aus Eisessig bei 334° schmolzen. Die Substanz ist halogenfrei.

Die Analyse zeigte, daß eine Verbindung vorliegt, welche um 2 Wasserstoffatome reicher und um 1 Sauerstoffatom ärmer ist als ein Tetraoxy-anthrachinon.

4·011 *mg* Sbst.: 1·518 *mg* H_2O, 9·548 *mg* CO_2.
$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 65·09, H 3·91.
Gef. „ 64·92, „ 4·23.

Das jodwasserstoffsaure, mit Wasser verdünnte Filtrat nach dem bei 334° schmelzenden Körper wurde mit Natriumbisulfit entfärbt, mit Bicarbonat alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert, um das Phenol zu entfernen, hierauf der wässerige Rückstand wieder angesäuert und mit Wasserdampf die flüchtigen Fettsäuren abgeblasen, das Destillat mit Soda alkalisiert und am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt, angesäuert und die Fettsäuren mit wenig Äther öfters ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde in ein Kugelrohr gebracht und unter Atmosphärendruck aus einem Blechkästchen destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 180—210° in Form eines schwach gelblichen Öles über. Ausbeute ungefähr 0·1 *g*. Die Fettsäure wurde mit überschüssigem Anilin vier Stunden in einem Kugelröhrchen im Metallbade auf 190° erhitzt (Badtemperatur), das überschüssige Anilin bei 12 *mm* Druck bei 100° entfernt und der bald kristallisierende Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es wurde in zwei Fraktionen zerlegt. Bei 0·004 *mm* begann bei 90—110° die Destillation. Eine zweite Fraktion wurde zwischen 115—150° abgesondert. Wie sich später zeigte, bestanden beide

Fraktionen aus derselben Verbindung. Es wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst; Nadeln vom Schmp. 98—99°. Der Mischschmp. mit *n*-Capronsäureanilid (98—99°) lag bei derselben Temperatur.

Die beim Kochen der Solorinsäure mit Jodwasserstoff abgespaltene Fettsäure ist demnach *n*-Capronsäure.

Der Stoff wurde neuerlich sublimiert zur Analyse gebracht.

3·346 *mg* Sbst.: 2·779 *mg* H_2O, 9·294 *mg* CO_2. — 4·428 *mg* Sbst.: 0·2871 *cm*³ N_2 (748 *mm*, 22°).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75·33, H 8·97, N 7·32.
Gef. „ 75·75, „ 9·29, „ 7·38.

Zinkstaubdestillation der Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$.

0·1 *g* der reinen Verbindung wurden mit 10 *g* Zinkstaub verrieben und aus drei Glasröhrchen vorsichtig über freier Flamme destilliert. Es ging ein fast farbloses, blättriges Sublimat über, welches im Hochvakuum bei 0·006 *mm* zwischen 100—110° überging. Aus verdünntem Eisessig umgelöst, schied sich aus der blau fluoreszierenden Lösung der Stoff in Form von Blättchen ab, die nochmals unter Verwerfen eines geringen Vorlaufes sublimiert bei 212—213° schmolzen. Der Mischschmp. mit Anthracen (Schmp. 216°) lag bei 214—215°.

2·104 *mg* Sbst.: 1·165 *mg* H_2O, 7·311 *mg* CO_2.

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94·34, H 5·66.
Gef. „ 94·76, „ 6·19.

Luftoxydation der bei der Jodwasserstoffspaltung der Solorinsäure erhaltenen Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$.

0·55 *g* Substanz wurden in 300 *cm*³ einer 10%igen Kalilauge gelöst und in die anfangs gelbe Lösung Luft eingeblasen. Die Lösung färbte sich bald violett. Nach zwei Stunden wurde angesäuert und die dunkle, flockige Masse abgesaugt. Die dunkle Substanz wurde in ein Kugelrohr gebracht und im Hochvakuum sublimiert. Bei 250—270° (0·005 *mm*) traten nach einem gelblichen, amorphen Vorlaufe rubinrote Kristalle auf. Durch Umlösen aus Eisessig wurde die Verbindung in Form gelbroter Nadeln erhalten, welche bei 360° noch nicht schmolzen. Ausbeute 0·1 *g*.

Der Stoff, durch wiederholtes Sublimieren und Umlösen analysenrein gemacht, zeigte in dünnen Häutchen grünlichen Schimmer und löste sich in Kaliumbicarbonatlösungen mit violettroter Farbe.

3·815 *mg* Sbst.: 1·127 *mg* H_2O, 8·677 *mg* CO_2.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 61·75, H 2·96.
Gef. „ 62·03, „ 3·31.

Die Verbindung färbte auf mit Alaun gebeizter Wolle violett (alicarinähnlich).

Acetylierung der Verbindung $C_{14}H_8O_6$.

0·1 *g* der Verbindung wurden mit 11 *cm*³ Essigsäureanhydrid und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure dreieinhalb Stunden am Wasserbade erhitzt, die gelbe Lösung in Wasser gegossen und die grüngelbe Kristallmasse abgesaugt. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig wurde der Schmp. 196° (evakuiertes Röhrchen) unter Zersetzung erreicht. Die Analyse zeigte, daß 4 Acetyle in die Verbindung eingetreten waren.

4·241 *mg* Sbst.: 1·519 *mg* H_2O, 9·283 *mg* CO_2. — 5·411 *mg* Sbst.: 4·88 *cm*³ *n*/100 $Na_2S_2O_3$.

$C_{22}H_{16}O_{10}$. Ber. C 59·98, H 3·66, $CO \cdot CH_3$ 39·08.
Gef. „ 59·69, „ 4·01, „ 38·80.

Das 1, 3, 6, 8-Tetraoxyanthrachinon lieferte bei der Acetylierung unter denselben Bedingungen ein gleichgefärbtes Tetraacetat, welches bei 197—197·5° schmolz. Der Mischschmp. mit der Abbausubstanz lag bei der gleichen Temperatur. Es lag demnach in unserer Abbauverbindung $C_{14}H_8O_6$ zweifellos das 1, 3, 6, 8-Tetraoxy-anthrachinon vor.

Bei der Rückverseifung des Acetats wurde ein Stoff gewonnen, der in allen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung entsprach. Eine Kernacetylierung war demnach nicht eingetreten.

Die Methylierung der Abbauverbindung $C_{14}H_8O_6$.

0·06 *g* der Substanz wurden mit 6 *cm*³ Dimethylsulfat und 50 *cm*³ 10%iger Kalilauge in einem Fläschchen bei 40—50° geschüttelt. Der ausgeschiedene Methyläther wurde mit Benzol aufgenommen, aus heißem Alkohol und aus verdünntem Eisessig umgelöst, orangerote Nadeln vom Schmp. 241—242°.

3·880 *mg* Sbst.: 1·741 *mg* H_2O, 9·300 CO_2.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65·83, H 4·91.
Gef. „ 65·37, „ 5·02.

Es lag demnach eine Tetramethylverbindung vor. Der aus dem synthetischen 1, 3, 6, 8-Tetraoxy-anthrachinon auf gleiche Weise gewonnene Tetramethyläther schmolz ebenfalls bei 241 bis 242°. Die Substanzen gaben gemischt keine Depression des Schmelzpunktes, sind demnach identisch.

Durchgreifende Oxydation der Solorinsäure.

Um die phenolischen Komplexe der Solorinsäure zu vernichten und die resistenteren Reste aliphatischer Natur heraus-

zuschälen, wurde die Flechtensäure energisch mit Kaliumpermanganat oxydiert.

2 *g* Solorinsäure wurden mit einer Auflösung von 8 *g* Kalilauge in 666 cm^3 Wasser gelöst und nun im Laufe mehrerer Stunden eine Lösung von 12·63 *g* Kaliumpermanganat in 660 cm^3 Wasser portionenweise in der Kälte unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 2 Tagen war die Lösung noch hellrosa. Es wurde nun mit Natriumbisulfit versetzt, angesäuert und die Fettsäure mit Dampf übergetrieben. Die Versuche, aus dem Rückstande eine Dicarbonsäure, abgesehen von Oxalsäure, zu isolieren, führten bisher zu keinem Ergebnisse.

Das Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen gebracht und mit wenig Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ ein gelbliches, nach höheren Fettsäuren riechendes Öl, welches bei Atmosphärendruck zum Teile zwischen 160—180° überging, während der Kugelrückstand zwischen 95 bis 120° (12 *mm*) kochte. Beide Fraktionen wurden für sich mit überschüssigem Anilin in ein Kugelröhrchen gebracht und in einem auf 190° erhitzten Metallbade vier Stunden erhitzt. Nach dem Abtreiben des Anilins bei 12 *mm* und 100° wurden die Rückstände im Hochvakuum destilliert. Bei 0·006 *mm*, 130—140° ging ein schwach gelbes Öl über, welches langsam kristallin erstarrte. Es wurde auf Ton abgepreßt und abermals im Hochvakuum destilliert, dann aus sehr verdünntem Alkohol umgeschmolzen und abgesaugt. Der Schmp. lag nach abermaligem Destillieren bei 83—85° unscharf. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Schmp. beider Anilidfraktionen auf 95—96° gebracht.

3·651 *mg* Sbst.: 3·006 *mg* H_2O, 10·108 *mg* CO_2. — 5·060 *mg* Sbst.: 0·3263 cm^3 N_2 (748 *mm*, 20°).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75·33, H 8·97, N 7·32.
Gef. „ 75·50, „ 9·21, „ 7·39.

Der Mischschmp. mit *n*-Capronsäureanilid (Schmp. 95—96°) lag bei derselben Temperatur. Es liegt demnach *n*-Capronsäure vor. Der tiefe Kochpunkt der ersten Säurefraktion machte es wahrscheinlich, daß geringere Mengen niederer, homologer Fettsäuren vorhanden waren.

Partielle Oxydation der Solorinsäure.

0·5 *g* Solorinsäure wurden, gelöst in 2 *g* Kalilauge + 165 cm^3 Wasser, mit einer Auflösung von 0·6 *g* Kaliumpermanganat in 30 cm^3 Wasser in der Kälte unter Schütteln rasch versetzt. Es trat bald ein Geruch nach Acetaldehyd auf. Es wurde sofort

rasch mit Dampf abgeblasen und der Aldehyd mit wenig Wasser in eine Bombe geleitet, welche mit einer kalt gesättigten Dimedonlösung beschickt war. Die Bombe wurde verschmolzen, einige Minuten auf 60° erhitzt und dann mehrere Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine feinflockige, kristalline Fällung abgeschieden, welche abgesaugt wurde. Die Ausbeute ist äußerst gering. Es wurde mit Alkohol in ein Kugelrohr gespült und im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf bei 0·005 *mm* Druck und 90—100° (Dimedon selbst sublimierte bei obigem Druck bei 90—100°) ging zwischen 115—130° ein Öl über, welches glasig erstarrte. Acetaldehyddimedon sublimierte bei 0·004 *mm* zwischen 120—130°. Es wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Emulsion schied auf Animpfen mit Acetaldehyddimedon sofort blättrige Kristalle ab, welche durch vorsichtige Dekantation von der Mutterlauge getrennt wurden.

Diese Substanz schmolz jedoch bereits unscharf von 85 bis 96°, ist also ein Gemisch. Da die Substanzmenge für eine weitere Reinigung nicht ausreichte, wurde der Versuch, dieses Gemisch in chemisch einheitliche Stoffe zu zerlegen, in Anbetracht des hiemit verbundenen großen Materialverlustes, aufgegeben.

Katalytische Hydrierung der Solorinsäure.

0·8 *g* Solorinsäure wurden mit 30 *cm*³ Eisessig und einem Katalysator, welcher aus 0·4 *g* Tierkohle und 45 *cm*³ einer 1 % igen Palladiumchlorürlösung bereitet war (Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur), in einer Ente mit Wasserstoff geschüttelt. 2 Mole Wasserstoff wurden rasch aufgenommen, nach weiteren acht Tagen kam die Hydrierung zum Stillstande. Es wurden dann insgesamt 765 *cm*³ Wasserstoff aufgenommen (21° und 745·5 *mm*), also 15 Mole. Es wurde in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und das ölige Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Farbloses, viskoses Öl, Ausbeute 0·6 *g*.

Die Hochvakuumdestillation der Verbindung zeigte, daß kein einheitlicher Körper vorlag. Die Substanz kochte bei 145 bis 170° (0·015 *mm*). Das Gemisch zeigte Analysenwerte, welche darauf hindeuteten, daß zum Teil eine Perhydroverbindung vorliegt, andererseits jedoch noch gewisse Mengen einer methoxylhaltigen Verbindung beigemengt sind.

Es wurde deshalb der Versuch unternommen, durch eine Nachreduktion unter gleichen Bedingungen eine weitere Hydrie-

zuschälen, wurde die Flechtensäure energisch mit Kaliumpermanganat oxydiert.

2 *g* Solorinsäure wurden mit einer Auflösung von 8 *g* Kalilauge in 666 cm^3 Wasser gelöst und nun im Laufe mehrerer Stunden eine Lösung von 12·63 *g* Kaliumpermanganat in 660 cm^3 Wasser portionenweise in der Kälte unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 2 Tagen war die Lösung noch hellrosa. Es wurde nun mit Natriumbisulfit versetzt, angesäuert und die Fettsäure mit Dampf übergetrieben. Die Versuche, aus dem Rückstande eine Dicarbonsäure, abgesehen von Oxalsäure, zu isolieren, führten bisher zu keinem Ergebnisse.

Das Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen gebracht und mit wenig Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ ein gelbliches, nach höheren Fettsäuren riechendes Öl, welches bei Atmosphärendruck zum Teile zwischen 160—180° überging, während der Kugelrückstand zwischen 95 bis 120° (12 *mm*) kochte. Beide Fraktionen wurden für sich mit überschüssigem Anilin in ein Kugelröhrchen gebracht und in einem auf 190° erhitzten Metallbade vier Stunden erhitzt. Nach dem Abtreiben des Anilins bei 12 *mm* und 100° wurden die Rückstände im Hochvakuum destilliert. Bei 0·006 *mm*, 130—140° ging ein schwach gelbes Öl über, welches langsam kristallin erstarrte. Es wurde auf Ton abgepreßt und abermals im Hochvakuum destilliert, dann aus sehr verdünntem Alkohol umgeschmolzen und abgesaugt. Der Schmp. lag nach abermaligem Destillieren bei 83—85° unscharf. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Schmp. beider Anilidfraktionen auf 95—96° gebracht.

3·651 *mg* Sbst.: 3·006 *mg* H_2O, 10·108 *mg* CO_2. — 5·060 *mg* Sbst.: 0·3263 cm^3 N_2 (748 *mm*, 20°).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75·33, H 8·97, N 7·32.
Gef. „ 75·50, „ 9·21, „ 7·39.

Der Mischschmp. mit *n*-Capronsäureanilid (Schmp. 95—96°) lag bei derselben Temperatur. Es liegt demnach *n*-Capronsäure vor. Der tiefe Kochpunkt der ersten Säurefraktion machte es wahrscheinlich, daß geringere Mengen niederer, homologer Fettsäuren vorhanden waren.

Partielle Oxydation der Solorinsäure.

0·5 *g* Solorinsäure wurden, gelöst in 2 *g* Kalilauge + 165 cm^3 Wasser, mit einer Auflösung von 0·6 *g* Kaliumpermanganat in 30 cm^3 Wasser in der Kälte unter Schütteln rasch versetzt. Es trat bald ein Geruch nach Acetaldehyd auf. Es wurde sofort

rasch mit Dampf abgeblasen und der Aldehyd mit wenig Wasser in eine Bombe geleitet, welche mit einer kalt gesättigten Dimedonlösung beschickt war. Die Bombe wurde verschmolzen, einige Minuten auf 60° erhitzt und dann mehrere Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine feinflockige, kristalline Fällung abgeschieden, welche abgesaugt wurde. Die Ausbeute ist äußerst gering. Es wurde mit Alkohol in ein Kugelrohr gespült und im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf bei 0·005 *mm* Druck und 90—100° (Dimedon selbst sublimierte bei obigem Druck bei 90—100°) ging zwischen 115—130° ein Öl über, welches glasig erstarrte. Acetaldehyddimedon sublimierte bei 0·004 *mm* zwischen 120—130°. Es wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Emulsion schied auf Animpfen mit Acetaldehyddimedon sofort blättrige Kristalle ab, welche durch vorsichtige Dekantation von der Mutterlauge getrennt wurden.

Diese Substanz schmolz jedoch bereits unscharf von 85 bis 96°, ist also ein Gemisch. Da die Substanzmenge für eine weitere Reinigung nicht ausreichte, wurde der Versuch, dieses Gemisch in chemisch einheitliche Stoffe zu zerlegen, in Anbetracht des hiemit verbundenen großen Materialverlustes, aufgegeben.

Katalytische Hydrierung der Solorinsäure.

0·8 *g* Solorinsäure wurden mit 30 *cm*³ Eisessig und einem Katalysator, welcher aus 0·4 *g* Tierkohle und 45 *cm*³ einer 1 %igen Palladiumchlorürlösung bereitet war (Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur), in einer Ente mit Wasserstoff geschüttelt. 2 Mole Wasserstoff wurden rasch aufgenommen, nach weiteren acht Tagen kam die Hydrierung zum Stillstande. Es wurden dann insgesamt 765 *cm*³ Wasserstoff aufgenommen (21° und 745·5 *mm*), also 15 Mole. Es wurde in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und das ölige Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Farbloses, viskoses Öl, Ausbeute 0·6 *g*.

Die Hochvakuumdestillation der Verbindung zeigte, daß kein einheitlicher Körper vorlag. Die Substanz kochte bei 145 bis 170° (0·015 *mm*). Das Gemisch zeigte Analysenwerte, welche darauf hindeuteten, daß zum Teil eine Perhydroverbindung vorliegt, andererseits jedoch noch gewisse Mengen einer methoxylhaltigen Verbindung beigemengt sind.

Es wurde deshalb der Versuch unternommen, durch eine Nachreduktion unter gleichen Bedingungen eine weitere Hydrie-

rung zu erreichen. Es konnten noch $^1/_2$ Mol zugeführt werden (22 cm^3).

Es wurde nun im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0·008 *mm* wurden zwei Fraktionen gewonnen:

Fraktion I Kp. 125—132°.
„ II „ 132—149°.

Es blieben nur geringe Mengen eines höher kochenden Rückstandes.

Beide Fraktionen erwiesen sich methoxylhaltig, und zwar enthielt Fraktion I 1·46% OCH_3, Fraktion II 2·73% OCH_3.

Bei längerem Stehen schieden beide Fraktionen einen farblosen kristallisierten Stoff ab, der allerdings nur in geringer Menge vorlag. Zu seiner Gewinnung wurden beide Fraktionen, jede für sich, mit wenig tiefkochendem Petroläther behandelt, um die öligen Bestandteile zu entfernen. Die Petrolätherlösungen wurden abdekantiert, jedoch nicht vereinigt. Der so aus beiden Fraktionen gewonnene farblose Stoff erwies sich identisch. Er wurde in Alkohol heiß gelöst, die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen.

Die Verbindung wurde durch Hochvakuumdestillation weiter gereinigt. Sie ging zwischen 119—123° (0·001 *mm* Druck) in Form weißer Kristalle über. Zur Entfernung geringer öliger Verunreinigungen wurde sie mit wenig Petroläther gewaschen. Schmp. 166° (offenes Röhrchen), Sinterung 165°.

Nach neuerlichen Umlösen und Sublimieren wurde der Stoff zur Analyse gebracht. Die Analyse zeigte, daß eine sauerstoffhaltige Verbindung vorlag.

2·139 *mg* Sbst.: 2·475 *mg* H_2O, 6·470 *mg* CO_2.
$C_{21}H_{38}O$. Ber. C 82·27, H 12·50.
Gef. „ 82·49, „ 12·93.

Da uns von der Verbindung nur 3 *mg* zur Verfügung standen, war es uns nicht möglich, über ihren Methoxylgehalt Aufschluß zu gewinnen. Es war jedoch wahrscheinlich, daß auf diese Verbindung der Methoxylgehalt des ursprünglichen Reduktionsproduktes zurückzuführen war. Die Verbindung konnte demnach ein Methoxytetradecahydro-hexylanthracen vorstellen.

Die Petrolätherlösungen aus Fraktion I und II wurden jede für sich eingedampft und im Hochvakuum destilliert.

Aus Fraktion I wurde bei 99—116° (0·001 *mm*) ein farbloses, weniger viscoses Öl gewonnen. Auch dieser Stoff enthielt noch geringe Mengen der kristallisierten sauerstoffhaltigen Verbindung,

bestand jedoch wie die Analyse zeigte vorwiegend aus einem Kohlenwasserstoff.

4·485 *mg* Sbst.: 5·218 *mg* H_2O, 13·991 *mg* CO_2.
$C_{20}H_{36}$. Ber. C 86·87, H 13·13.
Gef. „ 85·07, „ 13·01.

Bei den geringen Mengen, welche uns zu Gebote standen war es uns bisher nicht möglich, diesen Kohlenwasserstoff der ein Perhydrohexylanthracen vorstellen sollte, in analysenreiner Form zu gewinnen.

Aus der Petrolätherlösung nach Fraktion II wurde nach einem Vorlaufe, der wahrscheinlich noch gewisse Mengen des Kohlenwasserstoffs enthielt, zwischen 125—132° (0·001 *mm*) ein farbloses, geruchloses, stark viskoses Öl gewonnen, dessen Analyse auf das Vorhandensein eines Sauerstoffatoms hinwies.

4·053 *mg* Sbst.: 4·612 *mg* H_2O, 12·080 *mg* CO_2.
$C_{21}H_{38}O$. Ber. C 82·27, H 12·50.
Gef. „ 81·28, „ 12·73.

Der Stoff scheint demnach mit der kristallisierten Verbindung isomer zu sein, eine Annahme, welche nicht verwunderlich erscheint, da bei der Reduktion von Anthracenen infolge des Auftretens einer größeren Anzahl von Asymmetriezentren, eine Reihe stereomerer Perhydroprodukte zu erwarten ist.

Hydrierung des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons.

Diese Verbindung wurde uns liebenswürdigerweise von der I. G. Farbenindustrie A. G. zur Verfügung gestellt. Sie wurde durch Hochvakuumsublimation bei 230° (0·016 *mm*) gereinigt zur Hydrierung gebracht.

Wir hielten hiebei Bedingungen ein, die den bei der Hydrierung der Solorinsäure eingehaltenen, entsprachen.

Es wurden in neun Tagen 210 cm^3 Wasserstoff (25°, 745 *mm*) aufgenommen, entsprechend 9 Molen. In Wasser gegossen, mit Soda alkalisiert und ausgeäthert, wurde eine gelbe Kristallmasse erhalten, welche aus verdünntem Alkohol umgefällt wurde. Schmp. 165—167°. Durch zweimaliges Umlösen aus verdünntem Eisessig wurde der Schmp. 168° erreicht. Die Analyse zeigte, daß der Chinonring und ein Benzolring ihren Sauerstoff eingebüßt haben und perhydriert sind.

4·096 *mg* Sbst.: 2·873 *mg* H_2O, 11·534 *mg* CO_2.
$C_{14}H_{18}O_2$. Ber. C 77·01, H 8·32.
Gef. „ 76·80, „ 7·85.

Bei 1, 2, 5, 8-Tetraoxy-anthrachinon verlief die Hydrierung ähnlich, nur gelang uns die Isolierung eines einheitlichen Hydrierungsproduktes nicht.

Selendehydrierung der hydrierten Solorinsäure und des Perhydroanthracens.

Die Dehydrierung des Perhydroanthracens wurde in einem evakuierten Bombenrohr erreicht. 0·1 *g* Perhydroanthracen (Schmp. 88°) wurden mit 0·5 *g* Selen vier Tage auf 260—290° erhitzt. Beim Erkalten zeigte sich ein farbloser, kristallisierter Stoff von stark blauer Fluoreszenz. Es wurde mit Benzol extrahiert und die Kristallmasse bei 12 *mm*, 165—185° sublimiert. Weiße Blättchen, die wiederholt aus Eisessig umgelöst den Schmp. 216° erreichten. Der Mischschmp. mit Anthracen gab keine Depression. Ausbeute 2 *mg*. Nebenher trat eine leichter flüchtige Verbindung auf, deren Geruch auf Diphenyläthan schließen ließ. Diese Verbindung könnte durch Aufreißen des Mittelringes aus dem hydrierten Anthracen bei der Dehydrierung gebildet worden sein.

Die Selendehydrierung der beiden Fraktionen, wie wir sie bei der Hydrierung der Solorinsäure erhalten hatten, führten bisher zu keinem abschließenden Ergebnis. Es wurden zwar geringe Mengen kristallisierter, blaufluoreszierender Stoffe gewonnen, deren Reinigung und Identifizierung jedoch nicht gelang. Das Selen dürfte nämlich neben der Dehydrierung auch eine Veränderung der Seitenkette bewirken. Naphthalin oder naphthalinähnliche Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen.

Optische Aktivität der Solorinsäure.

Zur Feststellung der optischen Aktivität wurde eine lau-gesättigte, ungefähr 0·3 % ige Chloroformlösung von reinster Solorinsäure hergestellt und rasch im 2 *dcm*-Rohr auf optische Aktivität untersucht. Eine wahrnehmbare Drehung war bei der allerdings etwas geringen Konzentration nicht festzustellen.

Bei der Durchführung vorliegender Untersuchungen standen einem von uns (G. K.) Mittel aus den Erträgnissen der VAN T'HOFF-schen Stiftung zur Verfügung, wofür auch hier ergebenst gedankt sei.

Über eine katalytische Bildungsreaktion des Resazurins

Von

H. Eichler

(Eingegangen am 17. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 1. 1937.)

Das Resazurin bildet sich bei verfeinerter Arbeitsweise und Wahl besonderer Reaktionsbedingungen aus wäßrigen oder alkoholischen Resorcinlösungen durch Einwirkung von Schwefelsäure, Manganperoxyd und Nitritlösung in guter Reinheit an Stelle der von mir an anderem Ort [1] beschriebenen Reaktionsprodukte. Da andere Peroxyde, wie Wasserperoxyd, Bleiperoxyd, kein Resazurin bilden, ist erwiesen, daß sowohl der Ringschluß der Resorcin-Nitrit-Reaktionsprodukte zum Oxazin als auch die gleichzeitig verlaufende Sauerstoffanlagerung zum N-Oxyd eine spezifische Wirkung des Mangans darstellt, welche nur in den vielfach katalytischen Verhalten der höheren Manganoxyde begründet ist. Bei höherer Temperatur, bei welcher kein Resazurin gebildet wird, hört die katalytische Wirkung der Manganoxyde auf. Diese spezifische katalytische Wirkung der höheren Manganoxyde bei der Resazurinbildung stellt auch den einzigen Fall dar, wo der Oxazonring bereits bei Zimmertemperatur in wäßriger Lösung geschlossen wird, während dies bei den Darstellungsverfahren der übrigen Chinoxazone (Resorufin) nur durch ein wasserentziehendes Lösungsmittel (konz. Schwefelsäure) bei höherer Temperatur stattfindet. Die katalytische Resazurinbildung ist für die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins in *m*-Stellung charakteristisch.

Das Verhalten der Chinoxazone Resazurin (7-Oxy[phenoxazon-2-N-oxyd]) und Resorufin gegenüber Reduktionsmitteln [2] läßt deren Wirkung in zwei Reduktionsstufen erkennen. Die Reduktion des Resazurins und Resorufins zum Hydroresorufin unter Veränderung der *p*-Chinonimidgruppierung vollziehen nur Hydrosulfite bzw. Sulfoxylate, naszierender Wasserstoff, frisch gefälltes Eisen(2)-oxydhydrat und -carbonat, nicht aber Sulfite, welche nur die erste Reduktionsstufe des Resazurins vollziehen, und zwar die

[1] J. prakt. Chem. **141** (1934) 91.

[2] Siehe H. Eichler, Z. analyt. Ch. **99** (1934) 270; **96** (1934) 98.

Bildung von Resorufin durch Entfernung des N-Oxyd-Sauerstoffes; die Sulfite lassen die Chinonimidgruppierung des Resorufins unverändert. Auf der Reduktion des durch das katalytische Herstellungsverfahren leicht zugänglichen Resazurins lassen sich bequeme Herstellungsverfahren für Resorufin aufbauen.

Durch Einwirkung von einem Gramm-Mol Nitrosylschwefelsäure oder Alkalinitrit auf eine Lösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure erhält man bei Temperaturen unter 50° das von R. Nietzki, A. Dietze und F. Mäkler[3] als Zwischenstufe der Resorufinbildung angenommene Indophenol des Resorcins, welches die genannten Forscher jedoch nicht darstellten. Der Ringschluß dieses Indophenols erfolgt durch konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Aus den mit dem unbewaffneten Auge wahrnehmbaren Farb- und Fluorescenztönen der alkalischen Lösungen von Resorufin, Orcirufin (rot mit roter Fluorescenz), Fluorescierendem Blau, Tetrachlorresorufin, Resazurin, den Indophenolen des Phenols, Thymols, Resorcins, Kresorcins[3] (blau ohne Fluorescenz), ihren braunen Azofarbstoffen[4] und den Leukoverbindungen der halogenierten Resorufine, der Indophenole und dem Hydroresorufin (alkalische Lösung farblos) ergaben sich die folgenden Zusammenhänge zwischen Farbe, Fluorescenz und Konstitution bei den Indophenolen und Chinoxazonen.

1. Der *p*-Chinonimidgruppierung I kommt chromophore und fluorophore Wirkung zu, welche der *p*-Oxymingruppierung II völlig fehlen. Dieselben äußern sich nur in der Ionenform der Alkalisalze, nicht aber in der undissoziierten, negativer gefärbten Form (saure Lösung).



I



II

2. Bei den Chinoxazonen ist eine positive oder negative Farbänderung der alkalischen Formen (Alkalisalzlösungen) von einer deutlichen Verminderung, ja Vernichtung der Fluorescenz begleitet. Eine deutliche positive Farbänderung wird durch Eintritt von Halogonen (auxochrome Substituenten zweiter Ordnung) oder durch koordinative Absättigung des Oxazonstickstoffes bei der N-Oxydbildung (Resazurin) erreicht, eine negative Farbänderung durch Eintritt von Diazoresten und Nitrogruppen

[3] H. Henrich und F. Götz, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1930) 1058.

[4] H. Eichler, J. prakt. Chem. 141 (1934) 91.

(chromophore Gruppen), während Alkyle (chromophore Gruppen 1. Ordnung) Farbe und Fluorescenz unverändert lassen.

3. Chromophore Gruppen (Nitrogruppe, Azoreste) bedingen durch ihren Eintritt in das Resorufin und in das Indophenol des Resorcins (III) eine negative Farbänderung und Vernichtung der Fluoroscenz, auxochrome Gruppen zweiter Ordnung (Halogene) eine positive Farbänderung unter Vernichtung der Fluorescenz, während auxochrome Gruppen erster Ordnung (Alkyle) ohne Wirkung bleiben.

4. Der Ringschluß der entsprechenden Indophenole (III) zu den Chinoxazonen und die dadurch bedingte Einlagerung eines heterocyklischen Ringes zwischen die Hydroxyltragenden Benzolkerne bedingt eine negative Farbänderung und das Auftreten bzw. eine wesentliche Verstärkung der Fluorescenz.

Die Fluorescenz kommt nur dem Ion zu, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß gefrorene alkalische Lösungen von Resorufin, Orcirufin, Fluorescein nicht fluorescieren, da also im festen Zustande dieser Lösungen eine Ionenbildung unmöglich ist. Eine Ausnahme bildet die von mir[5] gefundene Lösung von Magdalarot in geschmolzenem Phenolphthalein, welche auch nach dem Erstarren zum festen Aggregat die Fluorescenz des Magdalarotes zeigt; aus diesem im festen Zustande fluorescierenden Körper wird durch Alkohol oder Eisessig Magdalarot, durch Alkalien Phenolphthalein herausgelöst.

Experimenteller Teil.

Resazurin.

Eine Lösung von 1 Gew.-Teil Resorcin und 6 Gew.-Teilen Schwefelsäure (66°Bé) in 130—160 cm^3 Wasser, in welcher 2 Gew.-Teile Manganperoxyd durch Rühren verteilt werden, wird bei 17—32° tropfenweise mit einer Lösung von 0·35 Gew.-Teilen Natriumnitrit oder 0·45 Gew.-Teilen Kaliumnitrit in 20 cm^3 Wasser versetzt. Nachdem der erste zugesetzte Tropfen Nitritlösung die Resazurinbildung eingeleitet hat (erkenntlich an der rein blauen alkalischen und intensiven roten Farbe der sauren Lösung) wird in solchen Zeitabständen, binnen welchen der erste Tropfen Nitritlösung Resazurin bildete, die übrige Nitritlösung tropfenweise zugesetzt. Während der ganzen Reaktion wird die Lösung zwecks Aufschlämmung des Manganperoxydes gerührt. Nach

[5] H. Eichler, Chem.-Ztg. **60** (1936) 357.

Zusatz der gesamten Nitritlösung wird das gebildete Resazurin mit dem unverbrauchten Manganperoxyd abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat befindet sich die überschüssige Schwefelsäure neben Mangan- und Alkalisulfat und etwas Resazurin. Aus dem Niederschlag wird mit einer Lösung von 1 Gew.-Teil Soda in 300 cm^3 Wasser das Resazurin als Natriumsalz in Lösung genommen und von dem unverbrauchten Manganperoxyd abfiltriert. Das Resazurin wird durch Säuren aus der Lösung seines Natriumsalzes gefällt, filtriert, gewaschen und bei möglichst tiefer Temperatur getrocknet, um eine Zersetzung des Resazurins zu verhindern. Die Resazurinherstellung kann auch in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung ausgeführt werden.

Als charakteristische Bildungsbedingungen für Resazurin ergeben sich folgende: Der als primäres Reaktionsprodukt von Resorcin und salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol entstehende gelbbraune Farbstoff gibt nur im Entstehungszustande mit Manganperoxyd Resazurin und muß während der Reaktion in Lösung bleiben. Daher werden verdünnte Lösungen mit langsamen Nitritzusatz verwendet. Bereits kolloid ausgeschiedener Resorcinfarbstoff gibt mit Manganperoxyd kein Resazurin mehr. Die Reaktionszeit für Resazurin aus dem ersten Tropfen Nitritlösung ist bei höherer Temperatur kürzer; sie beträgt z. B. bei 18° ungefähr 2 Stunden, bei 32° eine halbe Stunde. Für die vollständige Gewinnung des Resazurins ist dem Zustande Rechnung zu tragen, daß es in alkalischer Lösung schwer lösliche Schwermetallsalze, auch ein schwer lösliches Mangansalz liefert, weshalb der obige Weg eingeschlagen wird.

Auch andere Phenole geben mit Nitriten und Manganperoxyd in schwefelsaurer Lösung farbige Reaktionsprodukte. Phenol gibt bei 15—25° nach ungefähr 20 Stunden eine rote Lösung, welche alkalisch grün ist, durch Natriumhydrosulfit zu einer gelben, an der Luft unveränderlichen Lösung reduziert wird. Pyrogallol gibt einen in Wasser und Alkalien braun löslichen Stoff, dessen alkalische Lösung dunkelbraune Aluminiumsalze liefert. Phloroglucin und α-Naphthol geben in Alkohol wasserunlösliche Stoffe, welche sich in Alkalien mit brauner bzw. gelber Farbe lösen. Orcin gibt in alkoholischer Lösung ein in Alkalien rot lösliches Reaktionsprodukt, β-Naphthol ein alkaliunlösliches Produkt; Thymol reagiert mit Manganperoxyd, Schwefelsäure und Nitrit nicht.

Resorufin aus Resazurin

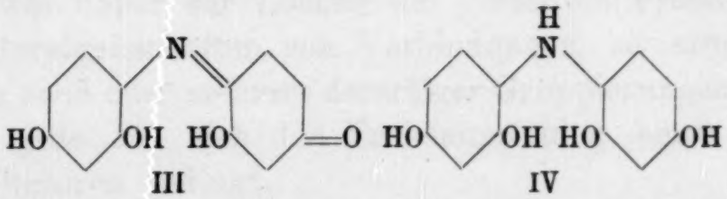
Die sodaalkalische Resazurinlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferrosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung versetzt und das gebildete Hydroresorufin an der Luft in Resorufin übergeführt. Nach dem Ansäuern scheidet sich das Resorufin aus, welches man aus der Eisensalzlösung abfiltriert und wäscht. Die Reduktion eines Gramm-Moles Resazurin kann auch in Sodalösung mit 1,1—1,3 Gramm-Molen Natriumbisulfit oder -sulfit bei Siedetemperatur erfolgen, mit Natriumhydrosulfit bei Zimmertemperatur.

Aus der mit Eisen(2)-salzen oder Natriumhydrosulfit erhaltenen Lösung kann das Hydroresorufin[6] durch Ansäuern abgeschieden werden.

Indophenol des Resorcins.

1 Gew.-Teil Resorcin wird langsam in eine Nitrosylschwefelsäurelösung, welche man durch Lösen von 0·32 Gew.-Teilen Natriumnitrit oder 0·40 Gew.-Teilen Kaliumnitrit in 9 Gew.-Teilen Schwefelsäure (66°Bé) erhält, bei Zimmertemperatur eingetragen und gelöst, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf. Nach einer Stunde verdünnt man mit Eiswasser, wäscht, reinigt durch Lösen in Sodalösung und Umfällen mit Salzsäure und trocknet im Vakuum. Man kann auch eine Lösung von 2 Gew.-Teilen Resorcin in 18 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure mit 0·65 Gew.-Teilen Natriumnitrit (0·80 Gew.-Teilen Kaliumnitrit) versetzen. Es tritt zuerst Rot-, dann Blaufärbung ein (Nitrosoresorcin und Indophenol). Die Struktur des Indophenols des Resorcins siehe R. Nietzki, A. Dietze und H. Mäkler[6] (III).

Das Indophenol des Resorcins löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure, welche Lösung beim Erwärmen auf ca. 70° Resorufin liefert. Seine intensiv blaue sodaalkalische Lösung zeigt nur eine schwache braune Fluorescenz, gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge und wird durch Natriumhydrosulfit, Ferrocarbonat oder -oxydhydrat, nicht aber durch Sulfite zu einer farblosen Leukoverbindung reduziert, deren alkalische Lösung an der Luft wieder die des ursprünglichen Indophenols liefert. Die Leukoverbindung, wahrscheinlich ein Hydroindophenol (IV), konnte in analysenreinem Zustand nicht erhalten werden, so daß ihre Strukturaufklärung unterbleiben mußte. Das Indophenol des Resorcins gibt unter den gleichen Bedingungen wie Resorufin[7] dunkelbraune, schwerlösliche Azofarbstoffe. In Ätzalkalien zersetzt sich das Indophenol des Resorcins



Tetrabromresorufin und das ihm entsprechende Tetrachlorresorufin[8] geben mit Natriumhydrosulfit oder Ferrosulfat in Alkalien Leukoverbindungen, welche leicht in ihre Ausgangsprodukte übergehen und daher nicht analysenrein erhalten werden können. Es dürfte sich wahrscheinlich um Tetrahalogenhydroresorufine handeln.

---

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. 22 (1889) 3020.
[7] Z. analyt. Chem. 99 (1934) 348.
[8] Z. analyt. Chem. 99 (1934) 272.

Das Indophenol des Resorcins, Tetrabromresorufin und Tetrachlorresorufin kann als Säure-Basenindicator verwendet werden (alkalischblau, sauer orange oder braun), am zweckmäßigsten als alkoholische Lösung. Die katalytische Bildung von Resazurin und dessen Reduktion zu Resorufin (mittels Natriumhydrosulfit) erlaubt es, Nitrite, Nitrosylschwefelsäure, Resorcin in Gegenwart von Nitraten spezifisch nachzuweisen. Der Nachweis des Resorcins ist in Gegenwart anderer Phenole leicht infolge seiner Wasserlöslichkeit auszuführen. Die Reaktion zeigt noch 0·02 *g* $NaNO_2$ pro Liter an.

Neue Gesetzmäßigkeiten der Farbenindikatoren

Von

H. Eichler

(Eingegangen am 17. 12. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 1. 1937)

Die Herstellung von Farbenindikatoren mit mehreren Umwandlungsintervallen im Bereiche von $p_H = 1—14$ im Rahmen des von mir an anderer Stelle[1] erörterten Problems führt zu der folgenden Versuchsreihe, deren Ergebnisse außer der Auffindung neuer Gesetzmäßigkeiten der Farbenindikatoren einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis der Ursachen der Säure- und Alkalienechtheit der organischen Farbstoffe und ihrer Ausfärbungen darstellt.

Beim Vergleich der Eigenschaften der Indikatoren ergibt sich, daß gewisse Gruppierungen in ihrem Molekül für die Lage des Umwandlungsintervalles und des Maximums der Lichtabsorptionskurven[2] einer Reihe von Farbenindikatoren charakteristisch sind; sie bewirken auch die Art des Farbenumschlages, der mit zahlenmäßig steigendem p_H entweder von Farbtönen größerer Wellenlänge zu solchen kleinerer Wellenlänge oder umgekehrt erfolgt, also einer Farbänderung der Lösung in bathochromem (positivem) oder hypsochromem (negativem) Sinne entspricht. Bisher sind fast nur Farbenindikatoren bekannt, deren Farbenumschlag nur durch *eine* derartige Gruppierung ermöglicht wird. Es war daher zur Lösung des gestellten Problems[1] nötig, die Indikatoreigenschaften von Verbindungen zu studieren, die gleichzeitig zwei oder mehrere derartiger Gruppierungen enthalten, von denen jede für sich den Farbenumschlag einer Reihe von Farbenindikatoren bedingt.

Die Verwirklichung der möglichen Fälle ist außer nach der Art der Anordnung der einzelnen Gruppierungen im Molekül dieser neuen Indikatoren auch gleichzeitig nach der spezifischen Lage der durch sie bedingten Umwandlungsintervalle durchzuführen. Es ergeben sich daher folgende Fälle:

[1] Z. analyt. Ch. **79** (1929) 81.

[2] Näheres über diese Begriffe bei A. Thiel und R. Diehl, Sitzungsber. der Marburger Ges. zur Beförderung der ges. Naturwissenschaften **64** (1929) 79.

I. Bezüglich der Anordnung der Gruppierungen:

A) Jede der für den Farbenumschlag einer Reihe von Farbenindikatoren charakteristischen Gruppierungen ist in dem neuen Indikator unverändert vorhanden und kann den ihr eigenen Farbenumschlag unabhängig von dem der anderen Gruppierungen vollziehen.

B) Die beiden den Farbenumschlag zweier verschiedener Indikatorreihen verursachenden Gruppierungen sind in dem neuen Indikator derart vorhanden, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen (Umschlagsfarben) beider Gruppierungen nötiger Molekülteil gemeinsam zur Verfügung steht.

II. Bezüglich der Lage der den einzelnen Gruppierungen charakteristischen Umschlagsintervalle ergibt sich für die vorgenannten Fälle *A* und *B* gemeinsam.

1. Die Gruppierungen besitzen Umwandlungsintervalle, die teils im sauren, teils im alkalischen Gebiete liegen, sodaß ihre Farbenumschläge durch Bildung von Säure- oder Alkalisalzen ausgelöst werden.

2. Die Umwandlungsintervalle liegen bei demselben p_H, fallen also zusammen.

3. Der Bereich der durch das Überwiegen der einen Ionengattung (H^+ oder OH') erzeugten Grenzform liegt innerhalb des Bereiches der durch das Überwiegen der gleichen Ionengattung erzeugten Grenzform der für eine andere Reihe von Farbenindikatoren charakteristischen Gruppierung.

Indikatoren, welche gleichzeitig die in den Fällen *B* und 3 beschriebenen Anordnungen enthalten, können nicht zu Studien in obigem Sinne herangezogen werden, da die Bildung der einen Grenzform einer Gruppierung die Bildung der durch das Überwiegen der gleichen Ionengattung (H^+ oder $[OH']$) von einer anderen Gruppierung zu bildenden Grenzform zufolge des für beide Gruppierungen gemeinsam vorhandenen Molekülteils verhindert.

Der Einfachheit halber untersuchte ich zuerst die Verhältnisse der binuclearen Anordnung der Fälle *B* und 1, also einer Anordnung der den Farbenumschlag zweier Reihen von Farbenindikatoren bewirkenden Gruppierungen in zwei aromatischen Ringen, derart, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen beider Gruppierungen nötiger Molekülteil (Azogruppe, in diesem Falle gleichzeitig der Chromophor) gemeinsam zur Verfügung steht.

Der Farbenumschlag der Indikatoren vom Typ des Anilingelb wird durch die Anordnung der Aminogruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe verursacht, der des *p*-Oxyazobenzols und seiner *p'*-Sulfosäure durch die *p*-Anordnung der Hydroxyl- zur Azogruppe. Die Vereinigung dieser beiden Gruppierungen ist in dem *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzol gegeben, das, wie ich feststellte, in saurer Lösung rot ist, durch Alkalien einen Farbenumschlag von diesem Rot nach einem schwachen Gelb und auf weiteren Zusatz von Alkali von dem farbschwachen Gelb in ein intensives, farbstärkeres Gelb umschlägt. In konzentrierteren Lösungen tritt eine Ausflockung der schwachgelben Form ein, während die Lösung des *p*-Amido-*p'*oxyazobenzols in Alkalien den farbstarken, intensiven Gelbton besitzt und seine wäßrige Lösung schwach gelb gefärbt ist.

Die rote Grenzform, die wie aus der Isolierung der salz- und salpetersauren Formen (Salze) hervorgeht, auf der Bildung von Säuresalzen beruht, entspricht mit ihrem Farbenumschlag nach Gelb dem des Anilingelb, welcher von sauer rot nach alkalisch gelb erfolgt. Bei zahlenmäßig steigendem p_H entsteht die schwachgelbe, undissoziierte und daher schwerlösliche Form, welche keine Salzbildung an der Hydroxyl- und der Aminogruppe enthält. Ausgehend von diesem undissoziierten *p*-Amino-*p'*-oxyazobenzol gibt dasselbe den dem *p*-Oxyazobenzol bzw. seiner *p'*-Sulfosäure entsprechenden Farbenumschlag von dem schwachgelben Farbton zu einem intensiven Gelb, welcher auf Alkalisalzbildung beruht. Die Alkalisalze dieser Grenzform konnten infolge großer Löslichkeit nicht gefaßt werden. Die Bildung der Alkalisalze des *p*-Oxyazobenzols, sein Farbenumschlag, vollzieht sich nach E. Tuck[3] sowie nach H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger[4] ohne Strukturänderung unter Farbvertiefung, wie es K. H. Slotta und W. Franke[5] für die *p*-Oxyazobenzol-*p'*-sulfosäure (die Lösung der sauren Grenzform ist gelb, die der alkalischen rot) nachwiesen.

Aus den Indikatoreigenschaften des *p*-Amino-*p'*-oxyazobenzols geht also hervor, daß *in einem Farbenindikator, der mehrere, die Farbenumschläge verschiedener Reihen von Farbenindikatoren charakteristisch bewirkenden Gruppierungen derart angeordnet enthält, daß ein für die Ausbildung von Grenzformen verschiedener Gruppierungen*

[3] J. chem. Soc. London **91** (1907) 450.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 1156; siehe auch K. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **360** (1908) 11.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 86; **66** (1933) 104; siehe auch K. H. T. Pfister, J. Amer. chem. Soc. **54** (1933) 1521.

nötiger Teil des Moleküls gemeinsam zur Verfügung steht, jede dieser Gruppierungen den für sie charakteristischen Farbenumschlag in dem ihr zukommenden p_H-Gebiet in der ihr eigenen Art (von Farbtönen größerer Wellenlängen zu solchen kleinerer oder umgekehrt) vollzieht.

Experimenteller Teil.

p-Amido-p'-oxyazobenzol wird nach K. MELDOLA[6]) durch Reduktion des *p*-Nitro-*p'*-oxyazobenzols mit Ammoniumsulfid hergestellt. Bei vorsichtiger Arbeitsweise kann man auch wie folgt mit Natriumhydrosulfit reduzieren: Eine wäßrige Lösung von 1 Gramm-Mol *p*-Nitro-*p'*-oxyazobenzol und 7 Gramm-Molen Alkalihydroxyd oder 4 Gramm-Molen Alkalicarbonaten wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 3·5—4 Gramm-Molen Natriumhydrosulfit versetzt, bis nach der von mir beschriebenen Methode[7] ein geringer Überschuß von Sulfoxylat nachweisbar ist. Die mit verdünnter Essig- oder Salzsäure gefällte Base wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Diese Methode kann allgemein zur Reduktion der Nitro- zu den Aminoverbindungen verwendet werden; wirksam sind nur die Sulfoxylate, nicht aber die Sulfite.

Für analytische Zwecke wird eine gesättigte wäßrige Lösung des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols verwendet; der Farbenumschlag wurde oben beschrieben.

Chlorhydrat des p-Amido-p'-oxyazobenzols $C_{12}H_{11}N_3O \cdot HCl$ kristallisiert aus einer Lösung des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols in Salzsäure (1:10 verdünnt) in Nadeln aus; nach dem Trocknen stahlgrau.

Die Einwage wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zum alkalischen Farbenumschlag des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols versetzt, dann mit Salpetersäure bis zum sauren Umschlag (nach Rot) angesäuert und mit Silbernitrat gefällt:

0·0392, 0·1394 *g* Sbst.: 0·0204, 0·0793 *g* AgCl.

$C_{12}H_{11}N_3O \cdot HCl$. Ber. HCl 14·61.
Gef. „ 13·24, 14·47.

Nitrat des p-Amido-p'-oxyazobenzols $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot HNO_3$ kristallisiert aus einer Lösung des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols in verdünnter Salpetersäure aus; nach dem Trocknen grau.

0·1314 *g* brauchten zur Titration auf den alkalischen Umschlag des *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzols 4·7 *cm*³ 0·1 *n* NaOH (gegen *p*-Amido-*p'*-oxyazobenzol gestellt).

---

[6] J. chem. Soc. London 47 (1885) 657.

[7] H. EICHLER, Z. analyt. Ch. 96 (1934) 98.

$C_{12}H_{11}N_3O \cdot HNO_3$. Ber. HNO_3 22·82.
Gef. „ 22·54.

p-Nitry-*p'*-oxyazobenzol (R. MELDOLA[8]) aus Methanol oder Eisessig (durch Verdünnen mit Wasser) rote Nadeln vom Schmp. 212°. Ist in saurer Lösung gelb, in alkalischer rotbraun, kommt in 1% alkoholischer Lösung zur Anwendung. Die Struktur der Alkalisalze siehe bei E. FIERZ-DAVID[9].

---

[8] J. chem. Soc. London 47 (1885) 657.

[9] FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1925, 89.

Beitrag zur Erkenntnis der Bestandteile des Leclanché-Elementes I

Von

Z. Herrmann und Ch. Slonim

Nach Versuchen von E. Hahn

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag. Vorstand Prof. Dr. G. F. Hüttig

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

Der Depolarisator.

Der Reaktionsmechanismus der Entladung des Leclanché-Elementes und die Rolle der einzelnen Komponenten ist trotz zahlreichen, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten nicht vollkommen aufgeklärt. Wir haben während einer Untersuchung über die Kapazität und die Entladungsverhältnisse des Trockenelementes die Eigenschaften der Bestandteile und deren Einfluß auf die Entladung studiert und sind dabei auf Erscheinungen gestoßen, die sich durch die bisherigen Annahmen nur schwer deuten lassen.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit dem Studium des Braunsteins, der als Depolarisator Verwendung findet.

Braunstein findet sich an vielen Orten der Erdrinde. Die wichtigsten und bekanntesten Lager befinden sich in Georgien, südlich vom Kaukasus und auf Java. Von geringerer Bedeutung sind die Fundstätten in Philippsburg, U. S. A., in Brasilien, Griechenland, Japan u. a.

Die physikalischen Eigenschaften des Braunsteins sind sehr unbestimmt. Seine Kristalle hält man für Pseudomorphosen nach Manganit, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, aus welcher er entstanden sein soll. Auf Grund von Röntgenuntersuchungen wurde von St. John[1] eine mögliche Struktur angegeben. Aus dem Referat ist zu entnehmen, daß MnO_2 ein tetragonales, körperzentriertes Raumgitter mit den Kantenlängen $a = 4{\cdot}44$ Å und $c = 2{\cdot}89$ Å besitzt. Der Elementarkörper besteht aus zwei Molekülen. Die Dichte wurde röntgenographisch zu $5{\cdot}043$ bestimmt. Sein chemisches und elektrochemisches Verhalten ist wechselvoll, so daß C. Drucker und A. Finkel-

[1] St. John, Physical Rewiew 21 (1932) I, 389.

STEIN[2] den Braunstein als ein viel komplizierteres Gebilde bezeichnen, als es die einfache Formel MnO_2 vermuten läßt.

Der Wert eines Braunsteins läßt sich aus der Analyse nicht ableiten. In der Arbeit von M. GRUHL[3] findet man den höchsten Gütefaktor bei einem künstlichen Braunstein, welcher den niedrigsten Prozentgehalt an MnO_2 von allen von ihm verwendeten besitzt. Die ungünstigsten Ergebnisse erhielt er mit dem kaukasischen Braunstein. GRUHL kommt zu dem Schluß, daß man nicht allein aus dem MnO_2-Gehalt auf die Eignung des Braunsteins als Depolarisator schließen kann, sondern daß hier auch die Verunreinigungen eine Rolle spielen müssen.

Ähnliches erwähnen C. DRUCKER und A. FINKELSTEIN von dem Montana-Braunstein, der infolge seines relativ niedrigen MnO_2-Gehaltes als ein schlechter Ersatz des allgemein verwendeten kaukasischen Braunsteins galt, später aber sich als sehr geeignet erwies. Man hat seine besondere Eignung der größeren Hydratisierung zugeschrieben, welche etwa der Formel $MnO_2 \cdot 0{\cdot}5\,H_2O$ entspricht. Da auch Kunstbraunsteine meist stark hydratisiert sind, hat man die Aktivität des Braunsteins dem Grade der Hydratisierung parallel gesetzt. Indessen konnte man nach amerikanischen Patenten U. S. 1,228.359, 1,275.666, 1,276.739 anhydrisches MnO_2 herstellen, dessen Gütefaktor hervorragend ist.

K. ARNDT[4] äußert sich dahin, daß die Teilchengröße das entscheidende Moment darstellt. Es ist verständlich, daß alle Phänomene, die den Charakter einer Reaktionsgeschwindigkeit haben, also Belastbarkeit, Lagerfestigkeit, Erholungsfähigkeit, von der wirksamen Oberfläche abhängig sein werden. Schwierig wäre es aber, wie auch DRUCKER zum Ausdruck bringt, den Einfluß der Oberfläche auf die elektromotorische Kraft zu erklären, die für MnO_2, der nach den Untersuchungen von C. DRUCKER und R. HÜTTNER[5] u. a. ein wohlbestimmtes chemisches Individuum darstellt, immer dieselbe sein müßte. Der Verteilungsgrad kann nach den Untersuchungen von DRUCKER auf das elektrische Potential nur von verschwindend geringem Einfluß sein. Den vorstehenden Ausführungen nach läßt sich das unterschiedliche Verhalten der Braunsteine nicht genügend erklären.

---

[2] C. DRUCKER und A. FINKELSTEIN, Galvanische Elemente und Akkumulatoren. 1932.

[3] M. GRUHL, Z. Elektrochem. **31** (1929) 301.

[4] K. ARNDT, Techn. Elektrochem. **1929**, 578; Z. angew. Chem. **39** (1926) 1426.

[5] C. DRUCKER und R. HÜTTNER, Z. physik. Chem. **131** (1928) 237.

Über das verschiedene Verhalten der Braunsteine spricht auch C. Drotschmann [6].

Im Laufe unserer Untersuchungen über das verschiedentliche Verhalten der Braunsteine sind wir Phänomenen begegnet, deren Aufklärung durch die alleinige Annahme der verschiedenen Teilchengröße auf Schwierigkeiten stößt, und ihre Deutung scheint uns durch das qualitativ und quantitativ differenzierte Vorhandensein von Kristallbaufehlern gerechtfertigt zu sein.

Smekal [7] unterscheidet zwei Gruppen von Festkörpereigenschaften, deren Unterscheidungsmöglichkeiten bisher wenig gewürdigt und noch weniger in ihren Ursachen systematisch untersucht wurden. Der einen Art von Eigenschaften kommt nach Smekal absolute Bedeutung zu; sie sind von dem momentanen Zustand der Festkörper unabhängig. Die spezifische Wärme oder die Bildungswärme einer chemischen Verbindung sind Stoffkonstanten; sie sind unabhängig davon, ob ein Einkristall oder ein Haufen von Kristallen vorliegt, unabhängig, ob der Stoff vollkommen rein oder verunreinigt ist, ob er deformiert und vorbehandelt wurde.

Neuen Untersuchungen nach sollte auch diesen Eigenschaften absolute Bedeutung nur in bestimmten Grenzen zugeschrieben werden. So ist z. B. nach Fricke und Ackermann [8] die Lösungswärme eines aktiven und stabilisierten Zinkoxyds merklich verschieden.

Die zweite Art der Festkörpereigenschaften, und zwar die Festigkeitseigenschaften, die chemische Angreifbarkeit, die katalytische Fähigkeit, die Lösungsgeschwindigkeit, der Dissoziationsdruck usf., sind dagegen von der Korngröße, Gehalt an Verunreinigungen und von der Vorgeschichte in chemischer und mechanischer Hinsicht in stärkstem Maße abhängig. Die Vorgeschichte des Festkörpers ist für sein chemisches und physikalisches Verhalten von sehr großer Bedeutung.

Systematische Untersuchungen über diese strukturempfindlichen Eigenschaften der Festkörper haben erst in den letzten Jahren eingesetzt, z. B. in den Arbeiten der Schule G. F. Hüttig [9], R. Fricke [10], W. Jander u. a.

---

[6] C. Drotschmann, Z. Elektrochem. **35** (1929) 194.

[7] A. Smekal, Z. Elektrochem. **35** (1929) 567; Z. angew. Chem. **42** (1929) 489.

[8] R. Fricke und Ackermann, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933) 178.

[9] G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde". Mitteilung 50—90.

[10] Z. B. R. Fricke und Wullhorst, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932) 135.

Die Raumgitterstruktur an sich wurde von SMEKAL schon in seinen ersten Arbeiten über Kristallbaufehler zu den strukturempfindlichen Eigenschaften gezählt. Doch hat er angenommen, daß im gestörten Kristall neben einer großen Anzahl identisch gebauter, einheitlich regelmäßiger Idealkristallbausteine noch Blöcke andersartig gelagerter, energetisch weniger stark gebundener Lockerbausteine vorliegen. Ein realer Einkristall würde nach diesen Voraussetzungen aus ideal gebauten Gitterbereichen bestehen, zwischen denen hie und da eine Lockerstelle auftritt, die man sich durch Freibleiben einiger Gitterpunkte entstanden denken kann. Diese Annahme erwies sich als zu allgemein und SMEKAL bezeichnet in seiner zusammenfassenden Veröffentlichung[11] allgemein gittergeometrisch unregelmäßige Verschiedenheiten von Idealgittern, die grundsätzlich nicht temperaturbedingt sein dürfen, in möglichst voraussetzungsfreier Weise als Kristallbaufehler.

Nach RENNINGER und EWALD[12] kann man dreierlei Störungen im regelmäßigen Aufbau der Kristalle annehmen: 1. Makroskopische Verwerfungen. Der Kristall wird in Kristallite von mehr als 10^{-3} bis 10^{-2} *cm* Größe aufgeteilt. Diese Blöcke sind optisch feststellbar. Ihr Vorhandensein, bzw. Nichtvorhandensein kann nur den Gesamtwinkelbereich, nicht aber die Intensität der Röntgenstrahlreflexion beeinflußen. — 2. Wirkliche Mosaikstruktur. Diese zeigt sich in Verwerfungen gleicher oder verschiedener Art, mit viel feinerer Aufteilung in Blöcke von 10^{-7} bis 10^{-4} *cm* Größe, deren Vorhandensein oder Nichtvorhandensein die Röntgenintensitäten bestimmt. Den Grenzfall stellt der „ideale" Mosaikkristall dar, bei welchem die Blöcke entweder sehr stark verschwenkt und kleiner als 10^{-5} *cm* sind, oder extrem klein, weniger als 10^{-6} *cm* sein können. — 3. Lockerstellen nach SMEKAL. In diesem Falle kann es sich nur um Unterbrechung der kohärent zusammenhängenden Gitterbereiche durch Poren handeln. Die Poren dürfen Neigung und Abstand der Netzebene nicht stören. Anzahl und Beschaffenheit dieser Baufehler hängen einerseits von den Kristallisationsbedingungen ab, andererseits von dem Gitterbau und den gegenseitigen Kräften der Kristallbausteine.

Kristallisation ist eine Zeitreaktion, die temperaturabhängig ist. Das Alterungsphänomen beruht im Prinzip auf einem Kristallisationsvorgang. In Fällen, wo bei niedriger Temperatur momentan

[11] A. SMEKAL, Z. Kristallogr. **89** (1934) 390.
[12] M. RENNINGER und P. P. EWALD, Z. Kristallogr. **89** (1934) 370.

eine kristallisierte Verbindung entsteht, ist diese, besonders bei nicht heteropolaren Typen mit Kristallbaufehlern behaftet und geht, je nach der Höhe der Temperatur, in den stabilen Zustand über, d. h. in fehlerfrei gelagerte Kristalle. Die Energiezuführung ermöglicht also hier gewissermaßen nur das Zusammenwachsen der schon vorhandenen Kristallite. FRICKE (l. c.) konnte feststellen, daß z. B. Zinkoxyd, welches bei 100° C aus $Zn(OH)_2$ entstanden ist, obwohl es genau dieselben Röntgenbilder zeigte wie dasjenige, welches durch sechsstündiges Glühen bei 580 bis 610° C hergestellt wurde, in viel aktiverer Form vorlag. Das Wesen der Aktivität führt er auf Grund des Vergleiches von Linienintensitäten auf Gitterstörungen zurück. Das Verschwinden der Gitterstörungen erfolgt erst nach längerer Behandlung bei hoher Temperatur. Dies ist verständlich, da für das Ausheilen der Kristallbaustörungen der Eintritt einer merklichen Diffusion der Bestandteile Voraussetzung ist. Entsteht demnach eine kristallisierte Verbindung bei einer Temperatur, bei welcher eine Diffusion der Bestandteile praktisch nicht mehr möglich ist, so wird dieser Körper auch in sehr langen Zeiträumen keine merklichen Alterungserscheinungen zeigen können.

Aus der dunklen Farbe des Braunsteins kann man schließen, daß er zu den stark polarisierten, metallähnlichen Typen zählt, die zu Fehlkristallisationen neigen. Je nach der Höhe der Bildungstemperatur und der Entstehungsweise kann der Braunstein in verschiedenen Fundstätten verschiedene Aktivität aufweisen und auch in geologischen Epochen bei Temperaturen, bei denen eine Diffusion der Bestandteile fast nicht mehr möglich ist, dieselbe bewahrt haben.

Die Anwesenheit von Gitterbaufehlern äußert sich nicht nur in der Abnahme der absoluten Intensität der Röntgeninterferenzlinien, sondern die Intensitäten nehmen mit zunehmender Ordnung der Reflexionen in stärkerem Maße ab.

Um das Vorhandensein, eventuell in quantitativer und qualitativer Hinsicht, von Kristallbaufehlern in verschiedenen, in der Natur vorkommenden Braunsteinen festzustellen, wurden Röntgenaufnahmen von Java-, kaukasischem und griechischem Braunstein ausgeführt. Gleichzeitig wurden Röntgenogramme von Präparaten hergestellt, die verschiedenen mechanischen Einwirkungen unterworfen wurden. Die Aufnahmen wurden im Mineralogischen Institut des Herrn Prof. F. ULRICH der tschechischen Karlsuniversität in Prag und die Photometerkurven im Institut des Herrn

Prof. Dr. ŠIMEK der Masarykuniversität in Brünn verfertigt, wofür wir beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Die Aufnahmen wurden nach der Methode von DEBYE-SCHERRER ausgeführt. Gleiche Gewichtsmengen des pulverförmigen Präparates und Kollolits wurden innig vermengt, erwärmt und aus der zähflüssigen Masse Stäbchen gezogen. Mit Hilfe eines Mikroskopes wurde ein 0·35 *mm* starkes, gleichmäßig rundes Stäbchen ausgesucht. Das Stäbchen wurde dann auf den Präparatenträger der Aufnahmekammer befestigt und unter dem Mikroskop zentriert. Das Präparat wurde bei allen Versuchen gleichmäßig gedreht.

Aus den Debyeaufnahmen und den Photometerkurven lassen sich in erster Linie folgende Schlüsse ziehen.

Der griechische Braunstein, der am meisten die Eigenschaft zeigt, die man mit dem Sammelnamen „Aktivität" bezeichnet, liefert ein Röntgenogramm mit den schärfsten Linien. Von einer geringeren Teilchengröße kann in diesem Falle gar keine Rede sein, da der inaktive und gut kristallisierbare kaukasische Braunstein sogar etwas breitere Linien aufweist als der griechische. Man muß sich darüber klar sein, daß, wenn man, wie es üblich ist, verschiedenes Verhalten von chemisch identischen Individuen auf Beimengungen zurückführt, die letzteren sich nicht durch ihre Anwesenheit allein, sondern durch ihre Wirkung auf den Gitterbau während der Kristallisation kundtun. Die alleinige Ursache kann nur in den chemischen Individuen liegen. Wenn also der griechische Braunstein bei zumindest gleicher Kristallgröße wie der kaukasische eine größere Aktivität aufweist, so lehren uns die Röntgenaufnahmen, daß dieselbe in der besonderen Struktur zu suchen ist. Da die Interferenzlinien bei allen Aufnahmen dieselben Abstände und Lagen aufweisen, so müssen die verschiedenen Intensitätsverhältnisse absolut und gegeneinander verglichen dem verschiedenen Charakter der einzelnen Braunsteine Rechnung tragen. Die verschiedenen Intensitäten der Linien bei den einzelnen Aufnahmen können zum Teil durch Atomverschiebungen in der Zelle, zum Teil durch verschiedene Art und Anzahl von aktiven Stellen gedeutet werden. Besonders ist z. B. auf den steilen Abfall der Intensitäten beim griechischen Braunstein hinzuweisen gegenüber dem kaukasischen, bei dem der Abfall viel flacher ist. Einer besonderen Diskussion bedarf die Aufnahme eines Java-Braunsteins, der 24 Stunden gemahlen wurde. Die Intensitätswerte dieser Aufnahme ähneln schon mehr denen des

griechischen. Durch das 24stündige Vermahlen ist der Java-Braunstein aktiviert worden. Die Aufnahme eines 132 Stunden gemahlenen Java-Braunsteins zeigt Intensitätsverhältnisse, die sich wieder denen der inaktiven Sorten angleichen. Durch das andauernde Vermahlen wird die Aktivität herabgemindert.

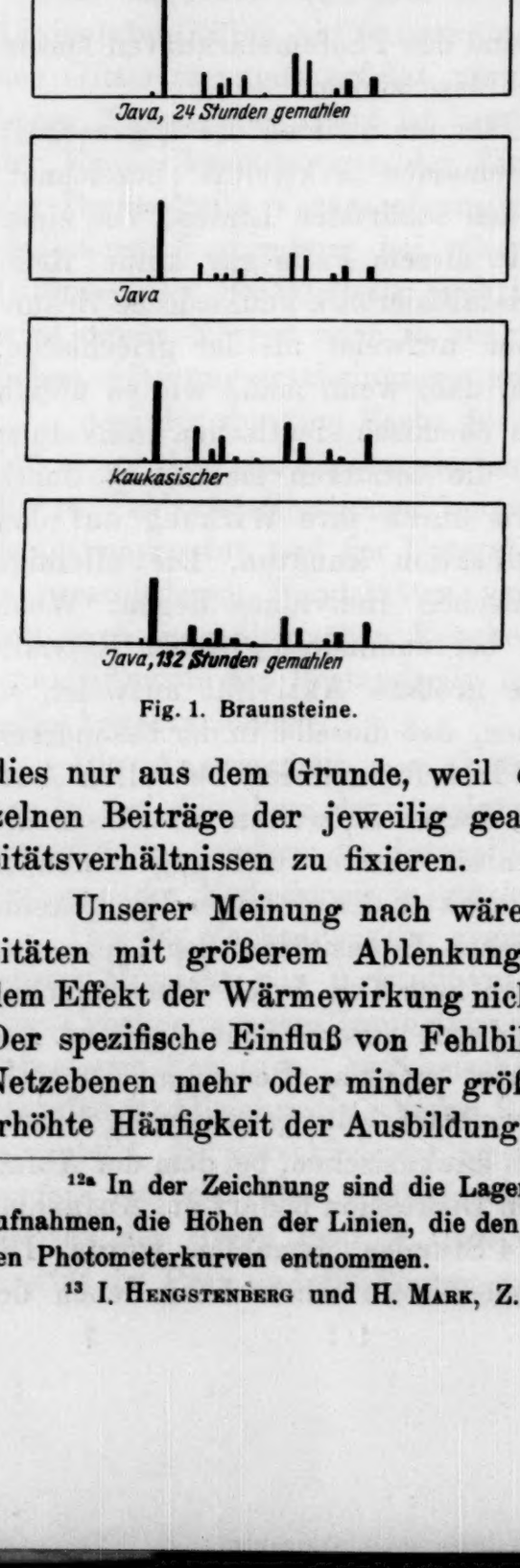


Fig. 1. Braunsteine.

Aus den Röntgenaufnahmen ist demnach zu ersehen, daß in Bezug auf eine gewisse Gruppe von Eigenschaften, die sich nicht durch die Lage, sondern durch die Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen äußern, die Naturbraunsteine (bzw. die behandelten Braunsteine) in der Reihenfolge zu ordnen sind: Griechischer — 24 Stunden gemahlener Java-Braunstein — Java-Braunstein — kaukasischer Braunstein — 132 Stunden gemahlener Java-Braunstein [12a].

Wenn wir alle diese Eigenschaften, die sich in den Intensitätsverschiebungen äußern, mit dem Sammelnamen Aktivität bezeichnen, so geschieht dies nur aus dem Grunde, weil es noch verfrüht wäre, die einzelnen Beiträge der jeweilig gearteten Baufehler zu den Intensitätsverhältnissen zu fixieren.

Unserer Meinung nach wäre der relative Abfall der Intensitäten mit größerem Ablenkungswinkel bei Kristallbaufehlern dem Effekt der Wärmewirkung nicht vollkommen gleichzusetzen [13]. Der spezifische Einfluß von Fehlbildungen, d. h. zwischen welchen Netzebenen mehr oder minder größere Möglichkeit und statistisch erhöhte Häufigkeit der Ausbildung von Spalten und Poren besteht,

[12a] In der Zeichnung sind die Lagen und Breiten der Linien den Debyeaufnahmen, die Höhen der Linien, die den Interferenzialintensitäten entsprechen, den Photometerkurven entnommen.

[13] I. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik, **61** (1930) 435.

wird hier wahrscheinlich in Betracht gezogen werden müssen. Die Wärmewirkung verursacht außer einer allgemeinen Gesamtschwächung einen mit größerem Winkel symbaten Abfall der Interferenzintensitäten. Der Intensitätsabfall, bewirkt durch Kristallbaufehler, würde demnach nicht wie bei dem durch die Wärmewirkung verursachten kontinuierlich sein müssen, sondern würde je nach der Art und Häufigkeit der Porenbildung sprunghaft abfallenden Verlauf nehmen können.

Zur Vertiefung der eben gewonnenen Ergebnisse sollen nachfolgend einige Versuchsreihen mitgeteilt werden, die dem Studium der Sauerstoffabgabe des Braunsteins bei höherer Temperatur gewidmet sind.

Kinetik der Sauerstoffabgabe.

Es war anzunehmen, daß das Studium der Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe der verschiedenen Braunsteinsorten manche Aufklärung über die strukturellen Verschiedenheiten bringen kann. Wenn auch zu bedenken war, daß bei der Kinetik der thermischen Zersetzung sich sonst in erster Linie die Teilchengröße äußert, so zeitigten doch unsere Versuche Ergebnisse, die sich eindeutig auf Fehlbildungen zurückführen ließen.

Da es sich darum gehandelt hat, in den Besitz vergleichbarer Ergebnisse zu gelangen, so wurden die Zersetzungen nur so lange verfolgt, bis sich eine Änderung von 2 *mm* pro Stunde einstellte.

Zur Untersuchung gelangten ein griechischer, Java- und kaukasischer Braunstein. Von einem jeden Präparat wurden Zeit-Druck-Kurven aufgenommen, und zwar in folgender Reihenfolge: Zuerst wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Präparates in Stücken von halber Erbsengröße gemessen; als nächstes ein Pulver, erhalten durch Verreiben in einer Achatreibschale und nachfolgendes Sieben. Die Korngröße bewegte sich in den Grenzen zwischen Sieb 32 Maschen pro Quadratzentimeter und Sieb 45 Maschen pro Quadratzentimeter. Daraufhin wurde das Produkt 24 bzw. 48 bzw. 132 Stunden in einer kleinen Mühle gemahlen und unter strengster Einhaltung gleicher Bedingungen der Zersetzung unterworfen. Die Resultate sind durch mehrfache Reproduktion sichergestellt und werden in den Figuren 2 bis 7 veranschaulicht. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinate die Drucke in *mm* Hg eingetragen. Die Kurven der Fig. 2 geben das Verhalten des griechischen Braunsteins wieder. Während das

nichtgemahlene Produkt z. B. nach 7 Stunden einen Druck von 160 *mm* zeigt, besitzt das 24 Stunden gemahlene zur selben Zeit einen Druck von 126 *mm*, das 48 Stunden gemahlene einen Druck

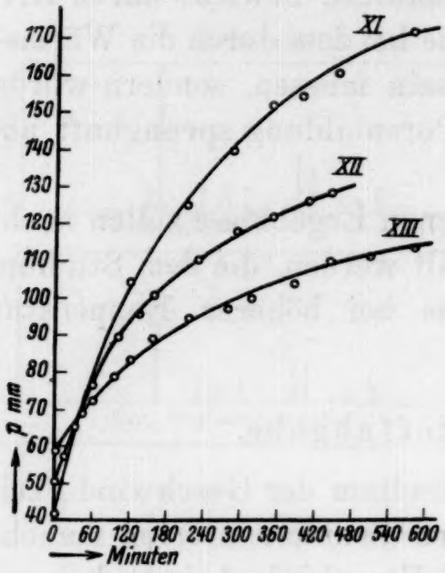


Fig. 2. Griechischer Braunstein, 518° C. *XI* gesiebt, *XII* 24 Stunden gemahlen, *XIII* 48 Stunden gemahlen.

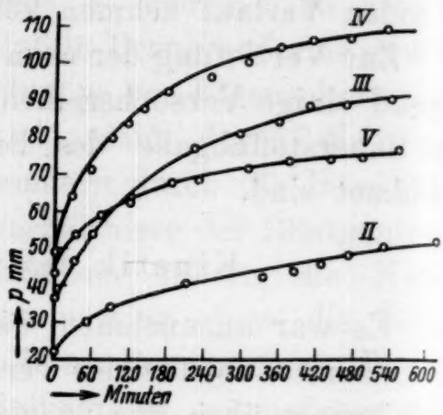


Fig. 3. Java-Braunstein, 518° C. *II* in Stücken, *III* gesiebt, *IV* 24 Stunden gemahlen, *V* 132 Stunden gemahlen.

von 108 *mm*. Das Naturprodukt stellt somit die aktivste Form dar, die mechanische Behandlung führt zu einer Verringerung der Aktivität. In der Fig. 3 sind 4 Kurven eingetragen, die das Verhalten des Java-Braunsteins wiedergeben. Wir sehen, daß eine

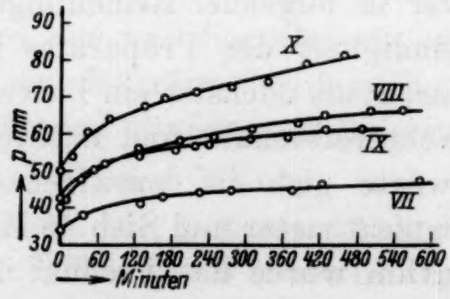


Fig. 4. Kaukasischer Braunstein, 518° C. *VII* in Stücken, *VIII* gesiebt, *IX* 24 Stunden gemahlen, *X* 48 Stunden gemahlen.

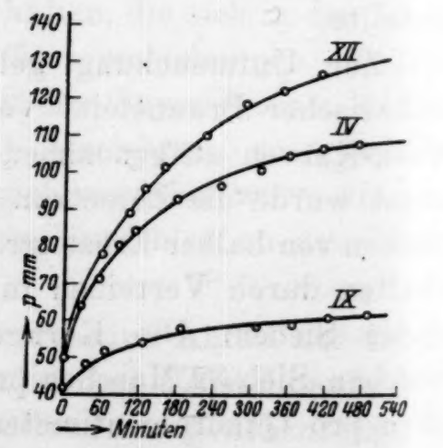


Fig. 5. Mahlgut, 518° C. 24 Stunden gemahlen, *IV* Java-Braunstein, *IX* Kaukasischer Braunstein, *XII* Griechischer Braunstein.

24stündige Mahlung die Aktivität des Produktes erhöht, eine 132stündige die Aktivität wesentlich erniedrigt. Fig. 4 gibt das Verhalten des kaukasischen Braunsteins wieder. Nach 24stündigem Mahlen zeigt er fast keine Veränderung, erst nach 48stündigem

Mahlen steigt die Aktivität. Dieselben Ergebnisse sind zur leichteren Übersicht in den Figuren 5, 6 und 7 eingetragen. Diese Figuren ermöglichen einen Vergleich der Aktivitäten der untersuchten Braunsteine untereinander.

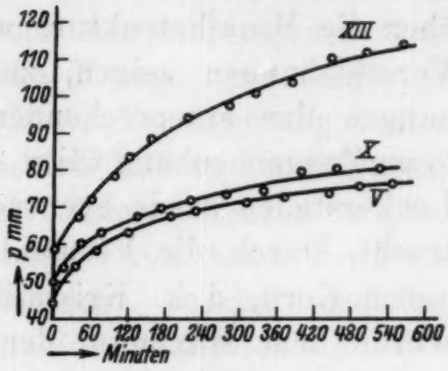


Fig. 6. Mahlgut, 518° C. *V* Java-Braunstein, 132 Stunden gemahlen, *X* Kaukasischer Braunstein, 48 Stunden gemahlen, *XIII* Griechischer Braunstein, 48 Stunden gemahlen.

Wir fassen das allgemeine Ergebnis obiger Versuche in folgendem Satze zusammen: Die mechanische Beanspruchung bewirkt eine Veränderung der Aktivität; die Art der Veränderung ist von der ursprünglichen Struktur abhängig.

Versuchen wir auf die einzelnen Phänomene eines jeden Präparates etwas näher einzugehen.

Der griechische Braunstein besitzt in seiner ursprünglichen Form die größte Aktivität. Es ist zwar möglich, daß auch bei diesem Präparat während der Mahlung ein Maximum durch-

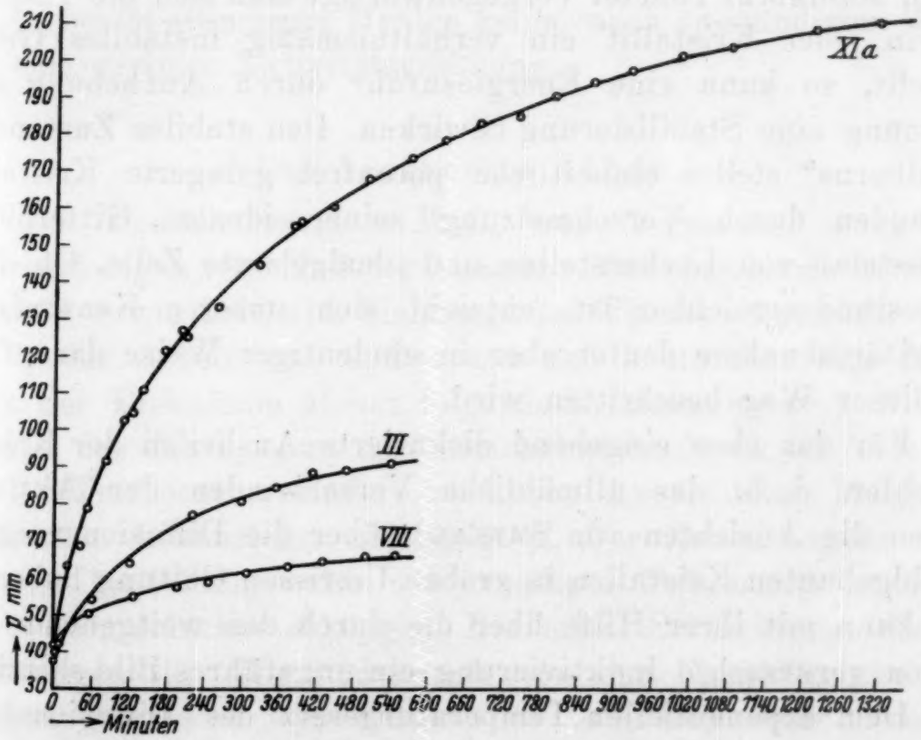


Fig. 7. Siebkorn. *III* Java-Braunstein, 518° C, *VIII* Kaukasischer Braunstein, 518° C, *XIa* Griechischer Braunstein, 518° C.

schritten wird, nach 24stündiger Mahlung ist aber die Aktivität herabgesetzt. Im Einklang mit der oben entwickelten Vorstellung müssen wir uns denken, daß die einzelnen ideal gebauten, fehlerlosen Gitterblöcke durch gegenseitige Verkettung zu größeren

Kristalliten verwachsen sind. Die einzelnen Naturprodukte können sich voneinander durch die Art des Kristallitaufbaues, die vom äußerst selten in der Natur vorkommenden „großen" Idealkristall über die Mosaikstruktur, wo die einzelnen Blöcke nur geringe Verschiebungen zeigen, zu größeren Neigungen und Verschiebungen der entsprechenden Flächen bis zu Porenbildung und losem Zusammenhang führt, unterscheiden. Darüber hinaus kommen Lockerstellen sowie eventuelle Verschiebungen in der Zelle in Betracht. Durch die Vermahlung in der Mühle gelangten wir zu einem Korn, d. h. Kristallit bestimmter Größe. Dieser Zustand würde dem Maximum der Aktivität des jeweiligen Präparates entsprechen. Die Abweichungen der Maxima der einzelnen Produkte voneinander sind durch den verschiedenen Aufbau des letzten Mahlkornes bedingt. Ein weiteres Mahlen dieser Körnchen würde entweder gar keine weitere Verkleinerung zur Folge haben, oder von einem höchst geringen Effekt begleitet sein, was einem stationären Zustand bei unserer Mahldauer gleichkäme, falls nicht ein neuer Effekt einträte, der zur Aktivitätsverminderung des letzten Mahlkorns führte. Vergegenwärtigt man sich die Tatsache, daß ein jeder Kristallit ein verhältnismäßig instabiles Gebilde darstellt, so kann eine Energiezufuhr durch Aufhebung einer Hemmung eine Stabilisierung bewirken. Den stabilen Zustand des „Mahlkorns" stellen einheitliche porenfrei gelagerte Kristallite, entstanden durch Verschmelzung seiner idealen Gitterblöcke, Mindestmaß von Lockerstellen und idealgebaute Zelle. Ob dieser Endzustand erreichbar ist, entzieht sich unserer Kenntnis, die Aktivitätsabnahme deutet aber in eindeutiger Weise darauf hin, daß dieser Weg beschritten wird.

Für das oben eingehend diskutierte Ausheilen der Kristallbaufehler, d. h. das allmähliche Verschwinden der Aktivität, können die Ansichten von SMEKAL [14] über die Diffusionsvorgänge in fehlgebauten Kristallen in groben Umrissen Geltung haben und man kann mit ihrer Hilfe über die durch das weitgehende Vermahlen verursachte Inaktivierung ein ungefähres Bild skizzieren.

Dem exponentiellen Temperaturgesetz des Diffusionskoeffizienten entnimmt man, daß die thermische Abwanderung eines Kristallbausteines desto leichter erfolgt, je geringer seine „Ablösungsarbeit" ist. An inneren oder äußeren Oberflächen ist diese

[14] Z. B. G. F. HÜTTIG und M. LEWINTER, Z. angew. Chem. 41 (1928) 1034. G. F. HÜTTIG und F. KÖLBL, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933) 289; daselbst weitere Literaturangaben.

Ablösungsarbeit wesentlich geringer als für eine Wanderung im Inneren des idealen Kristallgitters, so daß die Selbstdiffusion längs der Poren stets um Größenordnungen lebhafter erfolgt als im Kristallgitter. Durch eine elastische Anspannung des Realkristalls wird den Bausteinen elastische Energie zugeführt, die ihre „Ablösungsarbeit" vermindert. Diese Verringerung äußert sich besonders an den Baufehlern, wo eine örtliche Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit um viele Zehnerpotenzen möglich ist. Durch Abwanderung der Fehlbausteine von den Orten höchster Anspannung werden diese zurückverlegt, so daß eine Verfestigung durch die mechanische Behandlung eintreten kann.

Beim griechischen Braunstein wäre nach unseren Versuchsergebnissen der höchste Aktivitätszustand schon von vornherein vorhanden. Die Mahlung wirkt auf den Kristallit ausheilend.

Beim Java-Braunstein sind sämtliche Etappen beiderseits des Maximums durch viele und mit der möglichsten Genauigkeit durchgeführte Versuche geklärt und belegt worden.

Der kaukasische Braunstein, der von Haus aus inaktivste, erleidet bei 24-stündigem Mahlen keine, nach 48-stündigem Mahlen erst eine geringe Aktivitätserhöhung,

Der isotherme Abbau.

Die Dissoziation des MnO_2 war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen verschiedener Autoren. Eine eingehende Literaturübersicht sowie kritische Sichtung des Versuchsmaterials findet man in der Arbeit von C. DRUCKER und A. HÜTTNER. Im Mittelpunkt der Diskussion stehen folgende Erscheinungen: 1. Die Zersetzung des MnO_2 bzw. der Gleichgewichtsdruck ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der relativen Menge des zugesetzten Braunsteins abhängig. 2. Der Zersetzungsdruck ist von der Darstellungsweise des jeweiligen Präparates, sowie von seiner Vorgeschichte abhängig. Die erste Erscheinung, die den Forderungen der Thermodynamik von der Unabhängigkeit des Zersetzungsdruckes vom Grade des Ablaufes einer Reaktion des Typus $AB_{fest} \rightarrow A_{fest} + B_{gasförmig}$ widerspricht, steht nicht einzeln da. Ähnliches Verhalten ist in den letzten Jahren z. B. von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern [14] bei vielen Systemen gefunden und studiert worden. DRUCKER und HÜTTNER sowie SIMON und FEHÉR suchen diese Erscheinung auf die Bildung von festen Lösungen zwischen MnO_2 und seinem Zersetzungsprodukt Mn_2O_3

zurückzuführen, eine Erklärung, die von WÖHLER[15] stammt. DRUCKER schreibt: „Ein teilweise zersetztes Teilchen von MnO_2 würde demnach im Innern einen Kern von unzersetzten MnO_2 enthalten, um den sich zunächst eine Schale schließt, die aus festen Lösungen von MnO_2 und Mn_2O_3 besteht. Diese wird ihrerseits von einer Schicht reinem Mn_2O_3 eingehüllt. Diese mittlere Schicht ist dann die Ursache der bei den Druckmessungen beobachteten Gleichgewichtserscheinungen." In ähnlicher Weise äußerten sich SIMON und FEHÉR. Das Verhalten des MnO_2 beim thermischen Abbau findet auf diese Weise eine korrekte Erklärung.

Nun konnten aber DRUCKER und HÜTTNER durch Röntgenaufnahmen die Existenz der festen Lösungen nicht nachweisen. Ihre Aufnahmen zeigen immer die Linien des MnO_2 und Mn_2O_3. In neuerer Zeit ist diese Frage durch LE BLANC[16] eindeutig im negativen Sinne beantwortet worden. LE BLANC findet in einem zu $MnO_{1.95}$ abgebauten MnO_2 bereits die Linien des Mn_2O_3 und weist gleichzeitig darauf hin, daß bei so verschiedenen Gittern, wie es die von MnO_2 und Mn_2O_3, feste Lösungen überhaupt nicht erwartet werden können. Die Bildung einer neuen Phase aus übersättigten Lösungen unterliegt immer Reaktionshemmungen. Die glatte Ausscheidung erfolgt erst, nachdem Keime der neuen Phase die Hemmungen aufheben. Im Falle des MnO_2 ist das Ausscheidungsbestreben des Mn_2O_3 aus der MnO_2-Phase so groß, daß die geringste Menge von Mn_2O_3, entstanden beim Abbau des MnO_2, die neue Phase sofort bildet. Umso unwahrscheinlicher ist eine nachträgliche Bildung von fester Lösung zu MnO_2 und Mn_2O_3, wie es DRUCKER und HÜTTNER annehmen.

Somit kann man behaupten, daß das erwähnte Verhalten des MnO_2 bis heute noch nicht erklärt worden ist.

Das abnormale Verhalten des MnO_2 während des thermischen Abbaues ist aber nicht die einzige Erscheinung, die von den mit diesem Problem sich befassenden Forschern eifrig diskutiert wird. Auch die absolute Größe des Zersetzungdruckes wurde von verschiedenen Forschern verschieden hoch gefunden. Nach DRUCKER findet diese Tatsache in der mit der Darstellungsweise wechselnden Oberflächenaktivität des Präparates ihre Erklärung. Kompakte Präparate, wie sie durch Zersetzung der Nitrate erhalten werden, zeigen unter gleichen Bedingungen geringere

[15] L. WÖHLER, Z. Elektrochem. **12** (1906) 784; **17** (1911) 77.

[16] LE BLANC und G. WEHNER, Z. phys. Chem. A. **168** (1934) 59.

Drucke als die voluminösen, wie sie z. B. durch Fällung mit Persulfat erhalten werden. Wird das kompakte, aus Nitrat hergestellte MnO_2 in feine Verteilung gebracht, so zeigt es sofort höheren Druck.

Durch die Größe der Oberfläche lassen sich aber alle diesbezüglichen Erscheinungen nicht erklären. Es sei in diesem Zusammenhange auf einen interessanten Versuch von DRUCKER hingewiesen, bei dem ein Präparat von der Zusammensetzung $MnO_{1{\cdot}85}$, vom Autor als reaktionsträge bezeichnet, im Achatmörser fein zerrieben wurde, um die Partikelchen der Substanz reaktionsfähiger zu machen. Der Erfolg blieb aus. „Durch Zerreiben kann man also nicht wieder zu einer reaktionsfähigen Oberfläche kommen" — schließt DRUCKER. Während also beim kompakten Präparat die mechanische Behandlung zur Vergrößerung der Reaktionsfähigkeit führt, versagt dieselbe Methode bei anderen Präparaten. Auf diesen Widerspruch der DRUCKERschen Gedankengänge weist schon SIMON (l. c.) hin. Auf die Schlußfolgerungen von SIMON und FEHÉR, die in diesem Zusammenhange gemacht werden, braucht hier nicht eingegangen zu werden, da ihr Versuch, alle diese Eigenschaften ausschließlich durch Bildung von festen Lösungen zu erklären, durch den Befund der Röntgenbilder eindeutig widerlegt ist. DRUCKER, der die verschiedenen Phänomene eingehend behandelt und außer der Bildung von festen Lösungen Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächenentwicklung und -aktivität zur Erklärung heranzieht, gelangt zu keiner einheitlichen Auffassung und ist gezwungen, viele Fragen offen zu lassen. Man kann wohl diese beiden Phänomene von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten, wodurch dann der Widerspruch insofern behoben wird, als man die Zerkleinerung des kompakten Präparates als eine Oberflächenvergrößerung, die Mahlung des feinen Präparates als eine Beanspruchung und Versuch zur Regenerierung bzw. Schaffung von frischer Oberflächenaktivität bei gleichbleibender Gesamtoberfläche betrachtet. Aber auch dann bleibt die DRUCKERsche Behandlung des ganzen Problems uneinheitlich, indem er verschiedene Momente, wie Bildung von festen Lösungen, Oberflächenaktivität und Diffusion zur Erklärung heranzieht und zum Teil unvollständig, indem er von zufälligen Druckwerten spricht, die „zwar reproduzierbar sind", von Ermüdung der Oberfläche, die durch Temperaturwirkung allein nicht bewirkt werden kann, Gebrauch macht, ohne die ursächlichen Zusammenhänge näher aufgeklärt zu haben.

Zur Klärung der eben aufgeworfenen Fragen und im Zusammenhange mit Untersuchungen der Rolle des MnO_2 im Leclanchéelement wurde zunächst ein isothermer Abbau von einem Natur- und Kunstbraunstein durchgeführt. Der Kunstbraunstein wurde aus einer schwachsalpetersauren Lösung von Mangansulfat erhalten, der in der Hitze kleine Portionen von Kaliumpersulfat zugegeben wurden.

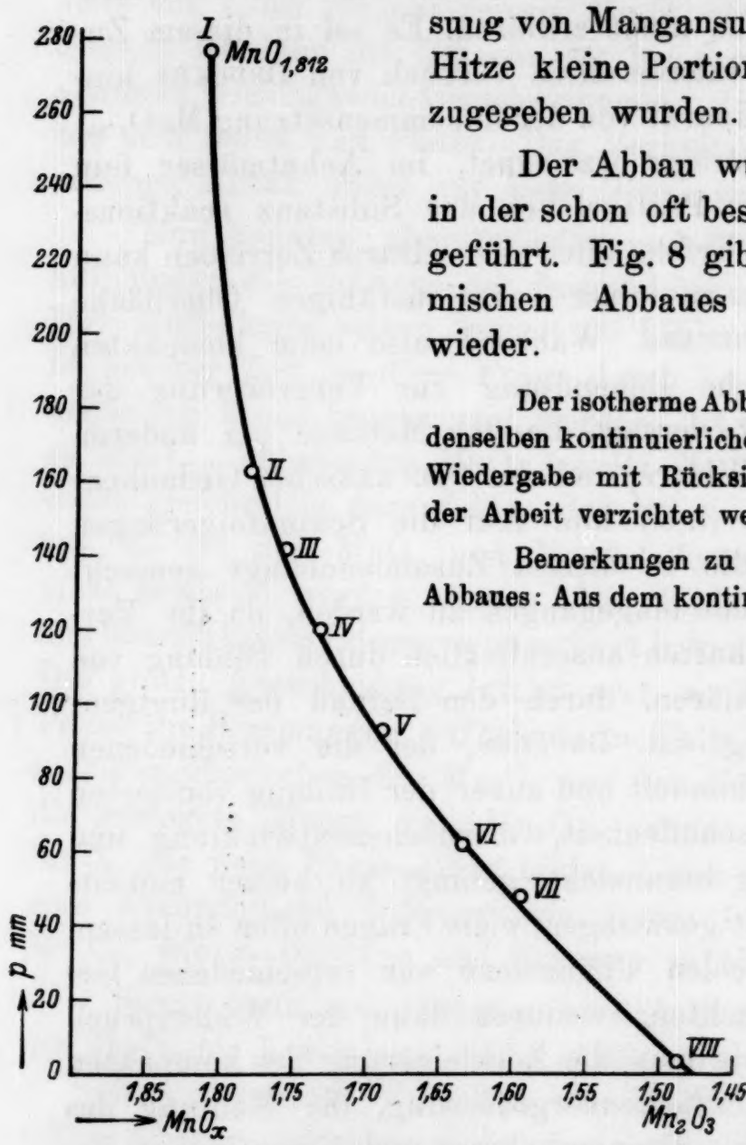


Fig. 8. Isothermer Abbau eines Java-Braunsteines (91,17% MnO_2, Temp.: 583° C).

Der Abbau wurde im Tensieudiometer in der schon oft beschriebenen Weise durchgeführt. Fig. 8 gibt den Verlauf des thermischen Abbaues des Naturbraunsteins wieder.

Der isotherme Abbau des Kunstbraunsteins zeigte denselben kontinuierlichen Verlauf und es soll auf seine Wiedergabe mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Arbeit verzichtet werden.

Bemerkungen zu dem Ergebnis des isothermen Abbaues: Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve ist zu ersehen, daß keine ausgezeichneten Zwischenverbindungen zwischen MnO_2 und Mn_2O_3 vorhanden sind. Als Endprodukt des Abbaues erscheint Mn_2O_3, wie es auch Röntgenaufnahmen bestätigten. Zur Identifizierung des Mn_2O_3 wurde ein solches speziell für diesen Zweck hergestellt.

Auf den kontinuierlichen Abfall der Druckwerte wird hingewiesen. Die gemessenen Drucke tragen den Charakter „einseitiger Gleichgewichtsdrucke“, da die Reversibilität nach unten fehlt, während ein Abpumpen um wenige Millimeter von einer weiteren Drucksteigerung begleitet ist. Der einseitige Charakter des Gasdruckes ist an die Temperatur oberhalb 480° C gebunden, unterhalb dieser ist der Druck reversibel, ein Befund, der in Einklang mit ähnlichen Feststellungen der oben erwähnten Autoren steht.

Diese Ergebnisse bestätigen im großen und ganzen die bis jetzt bekannten Erscheinungen. Der isotherme Abbau ist in dieser Vollständigkeit erstmalig durchgeführt worden.

Bevor wir zur Diskussion der gewonnenen Ergebnisse schreiten, müssen wir uns über die Bedeutung einer Erscheinung klar werden, die in unmittelbarem Zusammenhange mit der prinzipiellen Anwendungsmöglichkeit der thermodynamischen Grundsätze auf den ganzen hier untersuchten Fragenkomplex steht. Wie bereits oben erwähnt, wurde der isotherme Abbau bei einer Temperatur durchgeführt, bei der die gemessenen Drucke insofern nicht reversibel waren, als eine Temperaturerniedrigung keine entsprechende Druckerniedrigung zur Folge hatte. Die gemessenen Drucke sind auch nicht isotherm von oben erreichbar. Ein solches Verhalten der bei der Zersetzung des Braunsteins gebildeten Phasen kann die gemessenen Werte insofern bedeutungslos machen, als diese infolge von eventuell vorhandenen Hemmungen nicht Endzuständen abgelaufener Vorgänge, deren gegenseitige Beziehungen durch die Eindeutigkeit des thermischen Gleichgewichtes und endliche Zahl von charakteristischen Variablen bestimmten thermodynamischen Forderungen unterliegen, sondern zufälligen Zwischenzuständen entsprechen, deren stationärer Zustand durch uns vorläufig unbekannte spezifische Ursachen bedingt und durch eine große Zahl von Zustandsvariablen charakterisiert ist. Sollten die gemessenen Drucke keine Gleichgewichtswerte darstellen, so erübrigt sich jede Diskussion und Bemühung, den Druckabfall thermodynamisch zu deuten, überhaupt.

Die gemessenen Drucke sind reproduzierbar. Auf diese Eigenschaft weisen auch DRUCKER und MEYER und RÖTGERS[17] hin. Weiterhin ist der Umstand von Wichtigkeit, daß der geringsten Druckerniedrigung, bewirkt durch Abpumpen einer Gasmenge, eine weitere Drucksteigerung folgt. Daraus ist zu folgern, daß in der Richtung der Gasabgabe keine Hemmungen vorhanden sind. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß der Vorgang, der bis zu einem gewissen Teil hemmungslos abgelaufen ist, bei einem bestimmten Druck durch plötzlich eintretende Hemmung aufgehalten werden sollte.

Das einseitige Gleichgewicht kann z. B. als Folge der äußersten Instabilität der beim Zerfall des MnO_2 zuerst gebildeten reaktionsfähigen Phase betrachtet werden. Ihre Lebensdauer wird in erster Linie von der Temperatur abhängig sein. Im Einklang damit steht die bereits erwähnte Tatsache von der festgestellten Reversibilität unterhalb 480° C, während dieselbe oberhalb 480° C verschwindet. Diese Temperaturgrenze darf nicht als mathema-

[17] MEYER und RÖTGERS, Z. anorg. allg. Chem. 57 (1933) 104.

tischer Wendepunkt betrachtet werden, sondern als Temperaturgebiet, in dem die Beweglichkeit der Gitterbestandteile eine meßbare Größe erreicht, wobei die Umwandlung in kürzerer Zeit vor sich geht. Daß auch oberhalb 500° C die Reversibilität nicht vollständig verschwindet, ist in der letzten Zeit von M. BLUMENTHAL [18] durch Messungen nachgewiesen worden.

Wir können somit aus einem bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Druck z. B. nach der NERNSTschen Formel die Wärmetönung des Zersetzungsvorganges berechnen, wobei die Wärmetönung der Reaktion $4\,MnO_2 \rightarrow 2\,Mn_2O_3$ instabil $+ O_2$ entspricht. Es wäre daraus zu folgern, daß sich jeweils an den während des Gleichgewichtes abspielenden entgegengesetzten Reaktionen ganz geringe Stoffmengen beteiligen, und daß die Löslichkeit von Sauerstoff in der MnO_2-Phase sehr gering ist.

Die Frage der Einordnung des einseitigen Gleichgewichtes wurde auch von SIMON und FEHÉR diskutiert. Sie schreiben: „es gibt aber noch ein allgemein gültiges Gleichgewichtskriterium. Für das chemische Gleichgewicht ist ausschlaggebend, daß beim stofflichen Umsatz keine Änderung der freien Energie mehr stattfindet. Diese thermodynamische Gleichgewichtsbedingung definiert nur einen Zustand; für dessen rechnerische Auswertung muß es aber gleichgültig sein, ob eine nachherige Erinnerung das System in zwei Richtungen oder nur in einer verschieben kann." Es ist evident, daß diese Ausführungen zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage nichts beitragen. Aus der Tatsache, daß für das Gleichgewicht die Beziehung $dF=0$ gilt, folgt noch bei weitem nicht, daß *jeder* Zustand eines Systems einen Gleichgewichtszustand darstellt (denn die Ausführungen können auf jeden Zustand bezogen werden).

Es wurde somit hier versucht, das abnormale Verhalten des Braunsteins während der Zersetzung in bezug auf die einseitige Beweglichkeit dem der sich normal verhaltenden Stoffe näher zu bringen und in die allgemeine Gruppe der thermodynamisch zu behandelnden Stoffe einzureihen. Für reine Stoffe aber, d. h. für solche, bei denen die partiellen molaren Eigenschaften konstant sind, verlangt die Thermodynamik konstante Beziehungen. In unserem Fall, bei konstanten Eigenschaften des Braunsteins und der neu entstandenen Phase Mn_2O_3—Konstanz des Druckes (bei konstanter Temperatur). Dies ist aber, wie bereits erwähnt, nicht der Fall. Die Bildung fester Lösungen würde diese Forderung wegen der unter diesen Bedingungen variablen Werte der partiellen molaren Eigenschaften aufheben. Nun zeigen die Röntgenaufnahmen, daß feste Lösungen nicht gebildet werden. Wir werden deshalb jetzt auf diese Verhältnisse näher eingehen.

---

[18] M. BLUMENTHAL, Bull. Soc. chim. France 53 (1933) 1418.

Es wurde oben der Versuch gemacht, das verschiedene Verhalten der Braunsteine auf die feinbaulichen Verschiedenheiten der einzelnen Kristallite zurückzuführen. Die Art und Anzahl der Gitterbaufehler, ihre Energiedifferenz gegenüber denselben Größen des idealen Gitterblockes bewirken einzeln und insgesamt die gemessene gegenseitigen Abweichungen.

Unterscheiden sich Bezirke eines Kristalles durch ihre energetischen Größen, so sind diese prinzipiell als verschiedene Phasen zu betrachten[19]. Die alleinige Tatsache ihrer Existenz zeigt, daß eine Reaktionshemmung in bezug auf den Ausgleich der Verschiedenheiten vorliegt. Das absolut betrachtet instabile Gebilde kann aber für die Dauer seiner Existenz und verschiedenen Reaktionen als stabile Phase betrachtet werden.

Bedeutet U_1 und S_1 die Energie und Entropie der einen Art und U_2 und S_2 die der anderen Art, so folgt für die freie Energie

$$F_1 = U_1 - TS_1$$
$$F_2 = U_2 - TS_2.$$

Bedeutet μ das chemische Potential eine die Phase aufbauenden Komponente, so ist der Gleichgewichtszustand durch

$$\Sigma_{j\,\mu} = 0$$

charakterisiert, wobei j die Molzahl einer jeden Komponente, mit der sie sich an der Reaktion beteiligt, bedeutet. Das Σ ist auf sämtliche Komponenten zu beziehen. Unter der Annahme, daß die neuentstandene Mn_2O_3-Phase in beiden Fällen identisch ist, gilt beim Gleichgewicht

für die Art 1:4 $\mu_{1\,MnO_2} = \mu_{1\,Gas} + 2\,\mu_{Mn_2O_3}$
für die Art 2:4 $\mu_{2\,MnO_2} = \mu_{2\,Gas} + 2\,\mu_{Mn_2O_3}$.

Die Differenz der chemischen Potentiale zweier MnO_2-Stellen ist somit gleich der Differenz der chemischen Potentiale des O_2 in der Gasphase beim jeweiligen Gleichgewichtsdruck. Da aber das chemische Potential der O_2-Phase $\mu = RT\,ln\,p + K$, wo K die Summe sämtlicher druckunabhängigen Größen bedeutet, so resultiert für

$$4\,\mu_{1\,MnO_2} - 4\,\mu_{2\,MnO_2} = \mu_{1\,Gas} - \mu_{2\,Gas} = RT \cdot ln\frac{p'}{p''}.$$

Diese Beziehung zeigt, daß beim Vorliegen von Gitterbaufehlern verschiedener Art verschiedene Gleichgewichtsdrucke auftreten

[19] Handbuch der allg. Chemie. Herausgegeben von P. Walda, Bd. IX. Hydroxyde u. Oxydhydrate von R. Fricke und G. F. Hüttig.

müssen. Gleichzeitig erlaubt diese Beziehung die Affinität der Umwandlung der energiereichen Stellen in die energieärmeren zu berechnen. Die Wärmetönung der Umwandlung würde sich aus der Differenz der Lösungswärmen berechnen lassen können. Da sich aber einzelne Gitterbaufehler nicht isolieren lassen, so wird man aus der Differenz der Lösungswärmen einen Durchschnittswert finden. Da auch die spezifischen Wärmen der einzelnen Gitterbaufehler nicht experimentell bestimmt werden können, so wird eine zahlenmäßige Angabe des Wertes $U_1 - U_2$ nicht zu erreichen sein.

Diese Rechnung ist unter der Annahme, daß die zweite Phase (Mn_2O_3) konstante Eigenschaften besitzt, durchgeführt worden, was kaum dem wirklichen Sachverhalt entspricht. Die Irreversibilität des Druckes, wie wir bereits angedeutet haben, wäre ja darauf zurückzuführen, daß das entstehende Mn_2O_3 Veränderungen unterworfen ist. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß die beim Zerfall des MnO_2 entstehende Form des Mn_2O_3 immer dieselbe und von dem jeweiligen Zustande des MnO_2 unabhängig ist, doch muß es nicht generell gelten. In diesem Falle besteht beim Gleichgewicht die Beziehung

$$\Sigma_{j\mu} = 0,$$

$$4\,\mu_{1\,MnO_2} = 2\,\mu_{1\,Mn_2O_3} + \mu_{1\,Gas},$$

$$4\,\mu_{2\,MnO_2} = 2\,\mu_{2\,Mn_2O_3} + \mu_{2\,Gas},$$

$$4\,\mu_{1\,MnO_2} - 4\,\mu_{2\,MnO_2} + 2\,\mu_{2\,Mn_2O_3} - 2\,\mu_{1\,Mn_2O_3} = \mu_{1\,Gas} - \mu_{2\,Gas} = RT\ln\frac{p'}{p''}.$$

Diese Beziehung umfaßt sämtliche Variationen. Zeigt also ein Stoff während des Abbaues keinen konstanten Druck, so sind *unter anderem* auch diese eben besprochenen Faktoren zu berücksichtigen. Versagen alle anderen Erklärungsmöglichkeiten, so bleibt uns bei der derzeitigen Kenntnis der Zusammenhänge diese einzige Erklärung übrig. Wir werden uns also die Braunsteinkristalle nicht als ideale, sondern als mit vielen Fehlstellen jeder Art behaftete Gitter vorstellen müssen. Die Zersetzung findet zuerst und mit größter Geschwindigkeit an den aktivsten, d. h. an den mit der größten „Fehlarbeit" behafteten Stellen statt. Die Zersetzung dauert so lange, bis in der Apparatur ein Sauerstoffdruck herrscht, der dem Zersetzungsdruck einer bestimmten aktiven Stelle entspricht. Ein solcher stationärer Zustand, der den Gleichgewichtszustand der entsprechend gearteten aktiven Stelle darstellt, dauert so lange, bis eine Druckverringerung eine weitere

Zersetzung dieser aktiven Stellen und nach deren Erschöpfung der nächsten energetisch tieferliegenden Zentren verursacht, bis der neue Druck gerade dem Gleichgewichtsdruck einer bestimmten Sorte aktiver Stellen entspricht. Diese so erhaltenen Drucke werden in der Regel auf einer, in der üblichen Darstellungsart der Abszisse geneigten Kurve liegen, deren Form von den gegenseitigen Abstufungen und der Anzahl der aktiven Stellen abhängen wird.

Wir glauben, auf diese Weise den Abfall des Sauerstoffgleichgewichtsdruckes im System MnO_2/Mn_2O_3 zumindest im Anfangsteil der Kurve auf Grund eigener und im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren einer Klärung nähergebracht zu haben. Berücksichtigt man aber den Umstand, daß die Anzahl der aktiven Stellen nur einen Bruchteil der Gesamtmasse darstellt, so wäre doch nach einem anfänglichen Abfall des Druckes eine darauffolgende Konstanz zu erwarten. Die Druckkurven zeigen zwar anfangs einen sehr schroffen Abfall, der weitere Verlauf zeigt aber eine immer noch fallende Tendenz. Wir können nicht umhin anzunehmen, daß nach dem Verschwinden der ursprünglich im Kristall vorhandenen Gitterbaufehler neue entstehen, deren energetische Verhältnisse sich allmählich denen des Idealkristalls nähern. Der Abbau geht also dermaßen vor sich, daß eine Reihe von energetisch abgestuften Gebilden von der chemischen Zusammensetzung MnO_2 sich nacheinander zersetzen. Der Braunsteinkristall verhält sich bei der Zersetzung durchwegs als ein physikalisch inhomogener Stoff, der den erwähnten thermodynamischen Forderungen daher nicht zu entsprechen braucht.

Zusammenfassung.

Es wird bewiesen, daß das verschiedentliche Verhalten der Naturbraunsteine nicht allein auf die Teilchengröße zurückzuführen ist. Es wird versucht, auch die Kristallbaufehler bei diesen Phänomenen zur Erklärung heranzuziehen. Auf deren Vorhandensein wird aus den Intensitätsverhältnissen der Röntgeninterferenzen geschlossen und durch ein Studium des isothermen Abbaues und insbesondere der Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Arten von Naturbraunsteinen gestützt.

Wir halten es für unsere Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. HÜTTIG für sein stetes Entgegenkommen und Wohlwollen zu danken.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Ultraviolettabsorption zweier konjugierter Benzolchromophore

Von

M. Pestemer und E. Mayer-Pitsch

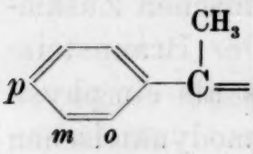
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Figuren im Text

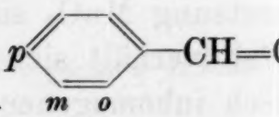
(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 3. 1937)

Es werden die gemessenen Absorptionskurven von *o*-, *m*- und *p*-Amino-, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-, sowie *o*- und *p*-Cyan-diphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln wiedergegeben. Aus der Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Art und Stellung der Substituenten wird auf ihre Zugehörigkeit zum Benzolchromophor geschlossen.

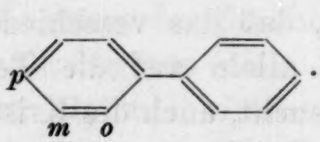
Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Veröffentlichung von M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen[1] an, in der der Einfluß je einer NH_2-, NO_2- und CN-Gruppe in Abhängigkeit von ihrer Stellung (*o*-, *m*-, *p*-) auf die Absorption eines Benzolchromophors, der einmal im Acetophenon mit einem $>C=O$-Chromophor:



, das andere Mal im Styrol



mit einem $>C=C<$ -Chromophor konjugiert ist, besprochen wurde. Nunmehr untersuchten wir den Einfluß der gleichen Gruppen auf einen Benzolkern, der im Diphenyl mit einem zweiten konjugiert ist:



Im großen und ganzen zeigen die Absorptionskurven der untersuchten Substanzen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen in der vorhergehenden Arbeit besprochenen. Man muß bei den Betrachtungen jedoch berücksichtigen, daß bei Styrol und Acetophenon die Gliederung der Benzolabsorptionskurve in

[1] M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, Mh. Chem. **68** (1936) 326 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 546.

eine bei niedrigeren Wellenzahlen und Extinktionskoeffizienten liegende mit *A* zu bezeichnende Bande und eine höhere, bei höheren Wellenzahlen liegende Bande *B* erhalten bleibt, während beim Diphenyl, das in Fig. 1 nach den Messungen von M. PESTEMER und L. WILIGUT [2] wiedergegeben ist, beide Banden zu einer einzigen hohen verschmolzen sind.

Ihr Maximum ist infolge der Verschmelzung mit der *A*-Bande einerseits höher, anderseits nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben als bei den *B*-Banden von Styrol und Acetophenon.

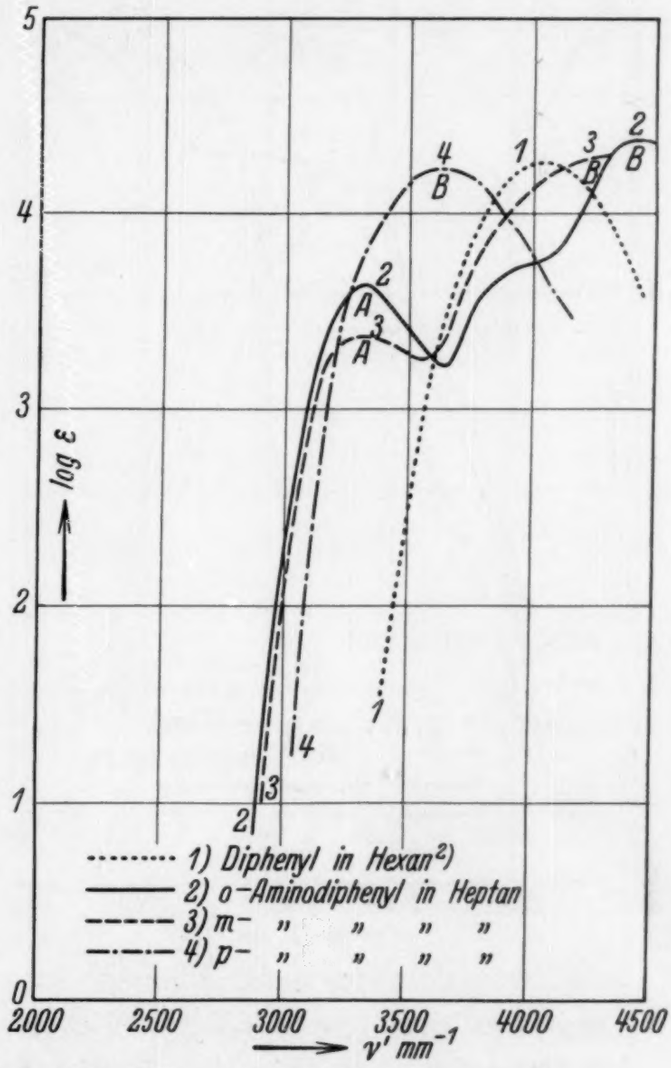


Fig. 1.

Bei den *Amino-diphenylen* (Fig. 1) jedoch tritt die *A*-Bande der *o*- und *m*-Körper in ganz gleicher Weise wie bei den analogen Styrol- und Acetophenon-Derivaten (Fig. 3 und 4 bei PESTEMER, LANGER und MANCHEN [1]) nach niedrigeren Wellenzahlen heraus und auch die Reihenfolge der Verschiebung, gemessen an den ansteigenden Ästen der *A*-Bande, ist die gleiche *o*- > *m*- > *p*- in bathochromer Richtung. Bei den *p*-Derivaten bleibt die Analogie ebenfalls erhalten, hier erleidet die *B*-Bande eine so starke bathochrome Verschiebung, daß sie wiederum mit der *A*-Bande verschmilzt.

Bei den *Nitro-diphenylen* (Fig. 2) ergibt sich das gleiche Bild, nur ist die Reihenfolge der Verschiebung hier allgemein *p*- > *o*- > *m*-, offenbar infolge der besonders starken bathochromen

[2] M. PESTEMER und L. WILIGUT, Mh. Chem. **66** (1935) 119 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 251.

Verschiebung der *B*-Bande beim *p*-Derivat. Die Ähnlichkeit auch in der feineren Struktur der Banden ist besonders groß zwischen den Diphenyl- und Styrol-Derivaten (Fig. 8 bei P., L. u. M.), bei den Nitro-Acetophenonen (Fig. 9 bei P., L. u. M.) bewirkt die Überlagerung der C=O-Bande ein Verwischen der Gliederung in der Absorptionskurve.

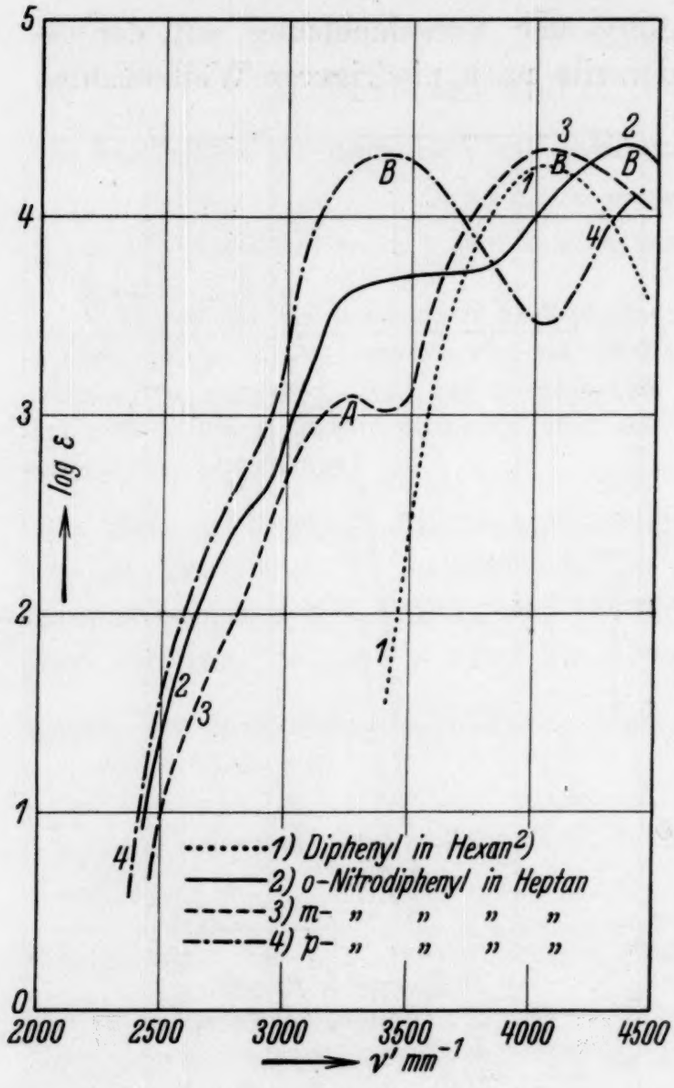


Fig. 2.

Eine vollkommene Analogie ergibt sich bei der Betrachtung des Lösungsmitteleinflusses auf die verschiedenen Nitro-Derivate. Beim Übergang von Hexan bzw. Heptan zu Methanol als Lösungsmittel zeigen die Nitro-diphenyle (Fig. 3), ebenso wie die Nitro-Styrole und Nitro-Acetophenone (Fig. 11 und 12 bei P., L. u. M.), durchgängig eine bathochrome Verschiebung der *A*-Bande, während die *B*-Bande bei den *p*- und *m*-Derivaten bathochrom, bei den *o*-Derivaten jedoch schwach hypsochrom verschoben wird.

Beim Vergleich der *Cyan-diphenyle* (Fig. 4) mit den Cyan-Acetophenonen (Fig. 7 bei P., L. u. M.) zeigt sich die Analogie darin, daß bei den *p*-Derivaten sowohl die *A*-Bande wie auch die *B*-Bande angenähert parallel durch *p*-Substitution nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Die Gliederung der Absorptionskurve bleibt daher beim *p*-Derivat die gleiche wie beim Stammkörper, beim Diphenyl also eine einzige große Bande, in der *A* und *B* verschmolzen sind. Beim *o*-Cyan-diphenyl hingegen und ebenso beim *m*-Cyan-Acetophenon wird die *B*-Bande kaum ver-

schoben, die *A*-Bande hingegen stark nach niedrigeren Wellenzahlen, so daß die beiden Banden deutlich auseinandertreten.

Aus den soeben im einzelnen aufgezeigten Analogien zwischen den verschiedenen Systemen eines Benzolchromophors in Konjugation mit einem zweiten Chromophor erhält die Zuordnung der Banden *A* und *B* zu denselben Banden des reinen Benzols, wie sie in der vorigen Arbeit getroffen wurde, eine weitere Stütze. Für die *B*-Bande im besonderen folgt, daß ihre Struktur weder durch den C=C- noch den C=O-Chromophor als solchen, sondern ausschließlich durch die Wirkung der Konjugation des Benzolchromophors bestimmt wird. Die Zuordnung der *A*-Bande zu der *A*-Bande des reinen Benzols läßt sich noch durch eine weitere Überlegung beweisen. Bei den Amino-Styrolen und Amino-diphenylen nämlich, wo weder eine C=O- noch eine NO_2-Gruppe mit Eigenabsorption in diesem Gebiet vorhanden ist, muß die Höhe der Bande ausschließlich durch die Absorption des Benzolchromophors bestimmt sein. Bei Betrachtung in gleichem Lösungsmittel sollten daher analog gebaute Amino-diphenyle die doppelte Extinktion aufweisen wie die Amino-Styrole, da ja in den Diphenylen zwei, in den Styrolen nur ein Benzolchromophor vorhanden ist, d. h. die Logarithmen der maximalen Extinktionskoeffizienten sollten sich gerade um log 2=0·301 unterscheiden. Praktisch weist nach Tabelle 1 *o*-Amino-Styrol in Äther mit $\log \varepsilon_{max.} = 3{\cdot}35$ gegen *o*-Amino-diphenyl in Äther mit $\log \varepsilon_{max.} = 3{\cdot}64$ eine Differenz von 0·29, *m*-Amino-Styrol in Äther

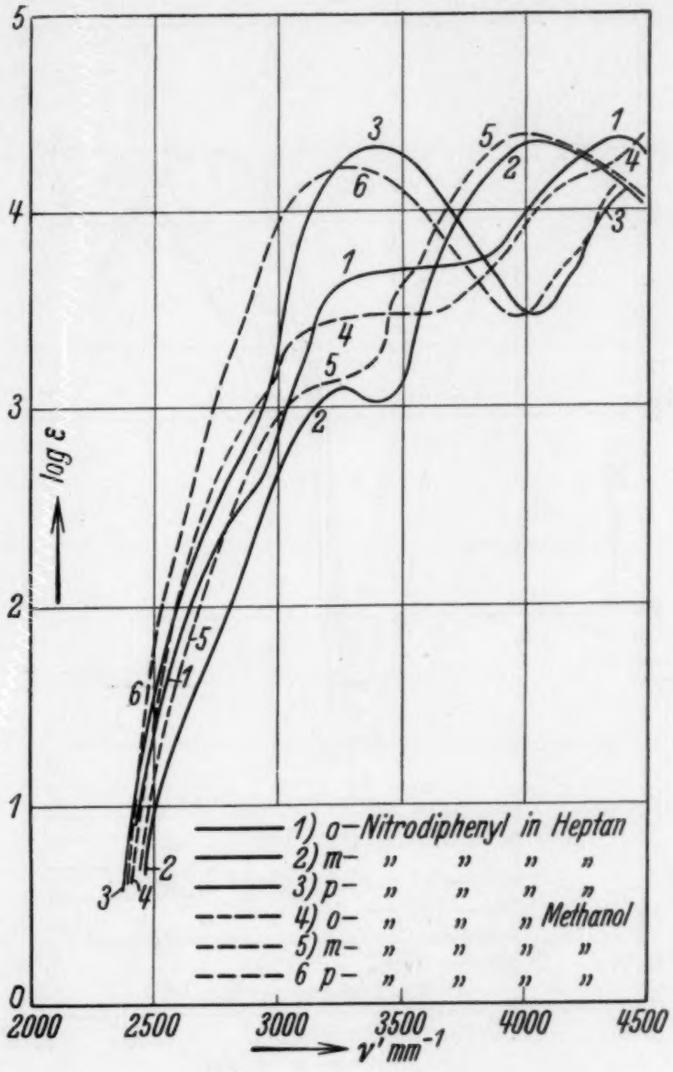


Fig. 3.

mit $\log \varepsilon_{max.} = 3{\cdot}13$ gegen *m*-Amino-diphenyl mit $\log \varepsilon_{max.} = 3{\cdot}46$ eine Differenz von 0·33 auf, die also mit dem theoretischen Wert ziemlich übereinstimmen. Die Abweichungen können, soweit sie die Fehlergrenze von etwa $\pm 0{\cdot}01$ überschreiten, wohl auf die Verschiedenheit des innermolekularen Potentials zurückgeführt werden.

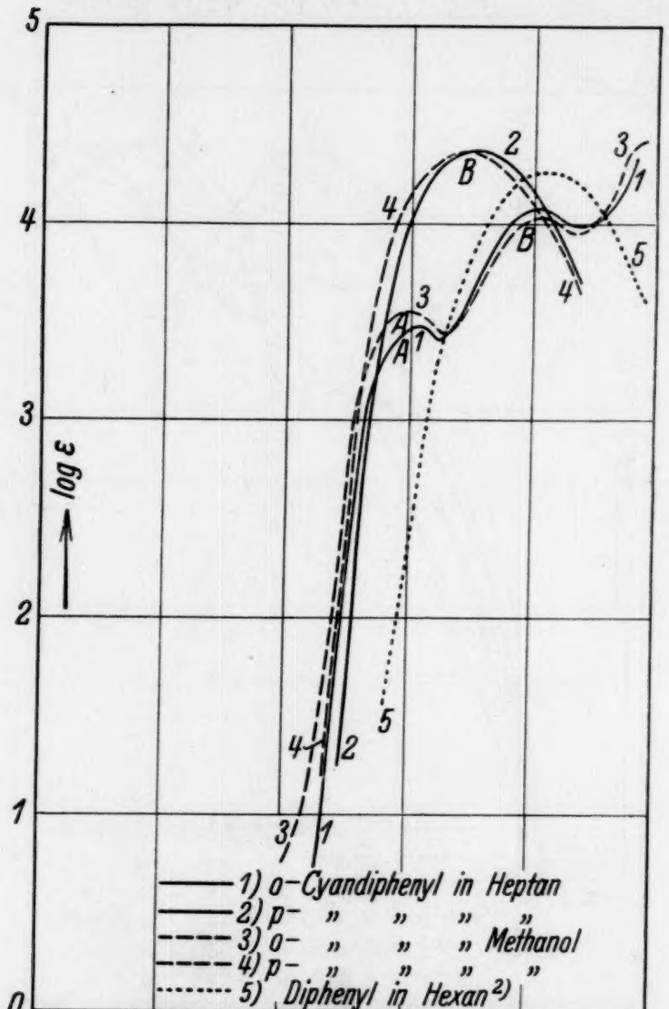


Fig. 4.

Die Amino-diphenyle (Fig. 5) zeigen den gleichen Halochromieeffekt wie die Amino-Styrole und -Acetophenone (Fig. 14 und 15 bei P., L. u. M.). Das *m*- und *p*-Derivat in wässeriger Salzsäure aufgenommen unterscheidet sich vollkommen von der Lösung in organischen Lösungsmitteln und hat nahezu die gleiche Absorptionsbande wie das Diphenyl in Hexan, jedenfalls weist es davon keine größeren Abweichungen auf, als einem Lösungsmitteleinfluß entspricht.

Durch die Anlagerung von HCl *hat also die Aminogruppe ihren Substituenteneinfluß verloren.* Beim *o*-Amino-diphenyl ist in wässeriger Salzsäure der charakteristische Substituenteneinfluß auf die *A*-Bande, nämlich eine starke bathochrome Verschiebung, ebenfalls verlorengegangen, jedoch ist die *B*-Bande deutlich hypsochrom gegen die des reinen Diphenyls verschoben. Nun liegt beim nicht konjugierten Benzolchromophor die *B*-Bande, wie aus den Arbeiten von Ley mit Dirking und Wingchen [3]

[3] H. Ley und H. Wingchen, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 501. — H. Ley und H. Dirking, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1331.

hervorgeht, bei weitaus höheren Wellenzahlen und wird erst unter dem Einfluß der Konjugation mit einem zweiten Chromophor, wie z. B. beim Diphenyl, stark bathochrom verschoben. Es erscheint nun verständlich, daß diese Konjugation eines Benzolkerns mit einem zweiten Benzolkern als konjugierten Chromophor infolge der durchaus verschiedenen räumlichen Verhältnisse gestört wird, während sie bei der C=C- bzw. C=O-Gruppe als konjugierten zweiten Chromophor nicht beeinflußt wird, wenn am ersten Benzolkern in Orthostellung eine mit HCl neutralisierte NH_2-Gruppe steht. Damit wäre erklärt, daß die *B*-Bande bei den Chlorhydraten des *o*-Amino-Acetophenons bzw. -Styrols vollkommen die Lage des Stammkörpers einnimmt, während sie beim *o*-Amino-diphenyl-Chlorhydrat nicht so weit bathochrom verschoben ist wie beim Diphenyl selbst.

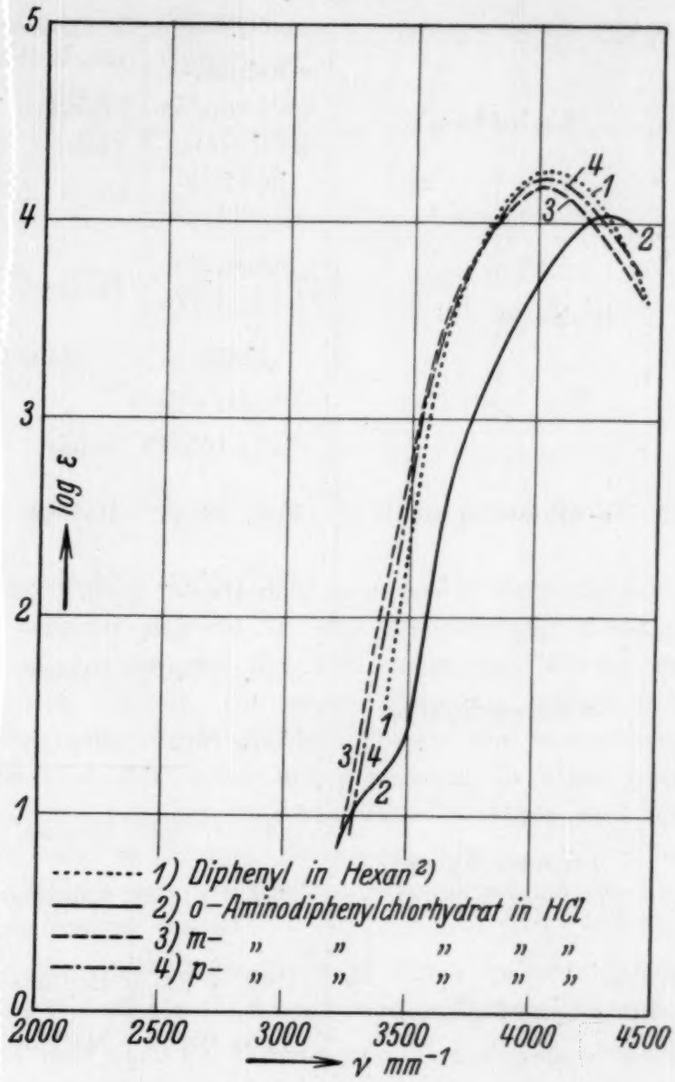


Fig. 5.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahmen der Absorptionskurven erfolgte wie bei den anderen Arbeiten aus unserem Institut nach einer Vergleichsspektrenmethode mit rotierendem Sektor. Kontrollmessungen mit Kaliumchromat als Testsubstanz zeigten, daß bei Agfa-Chromo-Isolarplatten die Extinktion des Sektors ausgedrückt durch den Logarithmus des Quotienten $\frac{360^0}{\text{Sektorwinkel}}$ richtig wiedergegeben wird.

Die Lage der Absorptionsmaxima der von uns in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Substanzen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Lage der Banden-Maxima $\nu' mm^{-1}$ (log ε).

Substanz	Konzentrationen in Milli-Molen je Liter	Lösungsmittel	Benzolbanden A	Benzolbanden B	gemessen von	Zitat
Diphenyl	17·19, 1·95	Hexan	—	4030 (4·27)	Pestemer u. Wiligut	
	1·903	Methanol	—	4030 (4·29)		[2]
o-Amino-diphenyl	3·17, 0·0643	Äther	3280 (3·64)	4430 (4·31)		
	17·06, 0·341	Heptan	3312 (3·64)	4440 (4·40)		
	16·7, 0·334	Methanol	3342 (3·55)	4510 (4·38)		
m-Amino-diphenyl	5·26, 0·1052	Äther	3225 (3·46)	4240 (4·35)		
	5·87, 0·117	Heptan	3320 (3·38)	4320 (4·31)		
p-Amino-diphenyl	3·48, 0·0696	Heptan	—	3635 (4·24)		
	5·94, 0·1188	Methanol	—	3607 (4·26)		
o-Cyan-diphenyl	11·88, 0·2376	Heptan	3530 (3·48)	4010 (4·08)		
	13·25, 0·265	Methanol	3480 (3·55)	4035 (4·03)	Diese Arbeit	
p-Cyan-diphenyl	3·37, 0·0674	Heptan	—	3760 (4·38)		
	3·61, 0·0722	Methanol	—	3705 (4·37)		
o-Nitro-diphenyl	14·74, 0·2547	Heptan	—	4395 (4·38)		
	14·42, 0·288	Methanol	—	—		
m-Nitro-diphenyl	13·16, 0·263	Heptan	3155 (3·10)	4045 (4·36)		
	12·00, 0·240	Methanol	—	4000 (4·38)		
p-Nitro-diphenyl	16·12, 0·322	Heptan	—	3400 (4·33)		
	13·15, 0·263	Methanol	—	3276 (4·23)		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	Konzentrationen in Milli-Molen je Liter	Lösungsmittel	Benzolbanden A	Benzolbanden B	gemessen von	Zitat
o-Amino-diphenyl-Chlorhydrat	9·10, 0·182	Salzsäure (0·1 mol.)	—	4270 (4·05)	Diese Arbeit	
m-Amino-diphenyl-Chlorhydrat	8·58, 0·1716	Salzsäure (0·1 mol.)	—	4025 (4·19)		
p-Amino-diphenyl-Chlorhydrat	7·45, 0·149	Salzsäure (0·1 mol.)	—	4017 (4·23)		

Zum Schluß sei noch kurz die präparative Herstellung der Substanzen besprochen.

Nitriert man Diphenyl in Eisessig, so erhält man *o- und p-Nitro-diphenyl*[4]. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein Teil der *p*-Verbindung in langen Nadeln ab. Von diesen wird abgegossen und die Mutterlauge mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die weitere Trennung erfolgte nach den Angaben Theo van Hove's[5], indem man mit viel Wasser ein rotes Öl aus der Mutterlauge fällt. Das Öl wird mit Sodalösung gewaschen, in Äther gelöst und von den roten Nebenprodukten getrennt. Der überschüssige Äther wird teilweise abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. $Sdp._{15\,mm}$ 171—174°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigten die hellgelben Tafeln einen konstanten Schmp. von 34°.

In Methanol gelöst erleidet das *o*-Nitro-diphenyl durch Belichtung eine Umlagerung[6], so daß nach jeder Belichtung die Küvette neu gefüllt werden mußte.

o-Amino-diphenyl erhält man nach Fr. Fichter und A. Sulzberger[7] durch Reduktion der Nitroverbindung mit Stannochlorid. $Sdp._{30\,mm}$ 188—190°. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert zeigte es einen konstanten Schmp. von 46·5°.

Zur Gewinnung des Chlorhydrates wird das Amin in Äther gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Äther wird bei normaler Temperatur im Vakuum verdunstet und der Rückstand mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkristallisiert. (Weiße Nadeln.)

Zur Feststellung der Reinheit der Substanz wurde nach weiterem Umkristallisieren nochmals die UV-Absorption aufgenommen. Der Wert des Maximums blieb innerhalb der Fehlergrenze konstant.

---

[4] H. Hübner und H. Lüddens, Liebigs Ann. Chem. **209** (1881) 341.

[5] Theo van Hove, Bull. Acad. roy. Belg., classe des sciences [5] 8 505—530; vgl. Chem. Zbl. **1923 I 311**.

[6] Auf diese photochemische Umlagerung des *o*-Nitro-Diphenyls weist auch Robert-E. Steiger, Helv. chim. Acta **16** (1933) 793, hin.

[7] Fr. Fichter und A. Sulzberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 879.

o-Cyan-diphenyl wurde ausgehend vom Fluoren über die *o*-Phenyl-Benzoesäure[8] gewonnen. Die Weiterverarbeitung zum *o*-Phenyl-Benzamid bzw. zum gesuchten *o*-Cyan-diphenyl erfolgte nach der Vorschrift von W. Schlenk und E. Bergmann[9]. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Sublimation bei einer Badtemperatur von 80°. (Schmp. 35·1°). Blaßgelbe Nadeln.

m-Nitro-diphenyl erhält man nach Blakey und Scarborough[10] durch Diazotieren von *m*-Nitranilin und Kuppeln mit Benzol. Die hellgelben Blättchen zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 58·5°.

m-Amino-diphenyl wurde durch Reduktion des Nitrokörpers mit Stannochlorid gewonnen[10]. Nach der Isolierung des Amins mit Wasserdampf ließ es sich nicht vom Wasser trennen; es wurde daher ausgeäthert, mit Ätznatron getrocknet und der überschüssige Äther abdestilliert. Zur Reinigung wurde das Amin in gleicher Weise wie das *o*-Amino-diphenyl in das Chlorhydrat übergeführt. Nach achtmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zeigte es optische Konstanz. Das so gereinigte Chlorhydrat wurde mit Natronlauge zersetzt, mit Äther ausgezogen, mit Ätzkali getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zur Aufnahme verwendet. (Schmp. 31·0°). Weiße Nadeln.

Die Darstellung des *p-Nitro-diphenyls* wurde bereits beim *o*-Derivat beschrieben. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte es einen Schmp. von 112·5°.

p-Amino-diphenyl wurde durch Reduktion der Nitroverbindung mit Stannochlorid gewonnen[11]. Zur Reinigung wurde das Amin im Vakuum destilliert und hierauf aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Blättchen zeigten einen konstanten Schmp. von 53·0°. Das *p*-Amino-diphenyl-Chlorhydrat erhielten und reinigten wir wie es beim *o*-Derivat beschrieben ist.

p-Cyan-diphenyl wurde durch Diazotieren des Amins und Eingießen in eine Kaliumkupfercyanürlösung nach J. Kaiser[12] gewonnen. Zur Reinigung wurde es zwei Mal aus Ligroin umkristallisiert und noch zwei Mal bei einer Badtemperatur von 160° sublimiert. Die weißen Nadeln zeigten einen Schmp. von 86°.

---

[8] C. Graebe und A. Sc. Rateanu, Liebigs Ann. Chem. **279** (1894) 257.

[9] W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **464** (1928) 33.

[10] W. Blakey und H. A. Scarborough, J. chem. Soc. London **128** II (1927) 3000.

[11] W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. **368** (1909) 303.

[12] J. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. **257** (1890) 100.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXXI

Über die Passivität des Chroms

Von

W. J. Müller und J. Z. Briggs

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

Die Passivitätserscheinungen am Chrom wurden von W. Hittorf an dem von Goldschmidt alumino-thermisch hergestellten Chrom aufgefunden und untersucht. In zwei Arbeiten hat er die wesentlichen hier zu beobachtenden Erscheinungen beschrieben[1], [2], vor allem die Tatsache, daß Chrommetall in Halogenwasserstoffsäuren mit besonders starken Konzentrationen und bei Erwärmung ebenso in verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure mit der niedrigsten Wertigkeitsstufe in Lösung geht, während Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, organische Säuren, Ätzkali, Ätznatron und Brom das Chrommetall weder in der Kälte noch in der Hitze angreifen.

In allen Lösungen, in welchen es bei gewöhnlichen Temperaturen keine Wasserstoffentwicklung veranlaßt, werden Silber und Edelmetalle aus ihren Lösungen durch das Chrom nicht reduziert, dagegen reduziert es Mercurichlorid, Kuprichlorid und Kupribromid in der Siedehitze zu dem betreffenden Chlorür. Als Anode geht es in den meisten Lösungen in der Hauptsache 6-wertig als Chromsäure in Lösung, nur in Jodkalium und Rhodankalium geht es überhaupt nicht in Lösung. In Kombination mit Chlorkalium oder Natriumnitrat zeigt das Chrom gegen eine Silberelektrode in Silbernitrat eine EMK von Null, in Salzsäure, in der Wasserstoff entwickelt wird, gibt es mit derselben Elektrode eine EMK von 1·06 Volt, was einem normalen ε_h von —0·3 Volt entspricht. In geschmolzenem Chlorzink geht das Chrom auch bei längeren Elektrolysen zweiwertig in Lösung. Auch in Salzlösungen, in welchen es bei gewöhnlichen Temperaturen 6-wertig in Lösung geht, geht es bei höheren Temperaturen 2-wertig in Lösung. In Lösungen von

[1] Hittorf, Z. physik. Chem., **25** (1898) 729—749.
[2] Hittorf, Z. physik. Chem., **30** (1899) 481—507.

Schwermetallsalzen geht das Chrom bei 100° noch 6-wertig in Lösung, dagegen scheidet es in einer Kupferchloridlösung bei 225° Kupfer ab, aus einer Kupfersulfatlösung bei derselben Temperatur nicht. HITTORF unterscheidet demnach zwei Zustände des Chroms, einen aktiven mit einem ε_h von ungefähr —0,3 und einen passiven mit einem ε_h von ungefähr 0. Wird ein Stück Chrom mit geschmolzenem Zinkchlorid aktiviert und in eine Lösung von Sauerstoffsäuren und Salzen gebracht, so zeigt es zunächst eine hohe EMK; wird aber die Kombination kurzgeschlossen, so verschwindet die EMK sehr schnell. Interessanterweise fand HITTORF in einem Versuch, daß Chrom in alkoholischer Lösung von Zinkchlorid 3-wertig in Lösung geht. Es konnte aber dieser Versuch nicht mehr reproduziert werden, da nach dem Herausnehmen und Abwischen mit Löschpapier das Chrom bereits passiv geworden war.

In seiner zweiten Arbeit sind besonders wichtig seine Feststellungen über die Aktivierung von Chrom durch kathodische Behandlung in starken Säuren. Seine Feststellungen in dieser Arbeit werden hier am besten wörtlich angeführt[3]:

„Soll inaktives Chrom als Kathode in der verdünnten Lösung einer starken Säure aktiv werden und selbständig Wasserstoff entwickeln, so darf die Intensität des Stroms (oder wohl richtiger die Dichte) nicht unter gewissen Grenzen liegen. Es genügt hierzu ein um so schwächerer Strom, je höher der Gehalt der Lösung an Säure und ihre Temperatur ist."

Will man umgekehrt aktiv gewordenes Chrom in diesen Säurelösungen als Anode wieder inaktiv machen, so ist der dazu erforderliche Strom ebenfalls an gewisse Intensitätsgrenzen gebunden, aber die Abhängigkeit derselben von dem Gehalt und der Temperatur der Lösung ist hier die entgegengesetzte. Je höher beide, desto stärkere Ströme werden nötig. Anderfalls dauert der aktive Zustand fort, und das Chrom geht mit den vom Strom ausgeschiedenen Anionen ebenfalls die niedrigste Verbindungsstufe ein.

Aus seinen Versuchen schloß HITTORF, daß die Passivität des Chroms bei der leichten gegenseitigen Änderung der Zustände nicht von einer unsichtbaren Oxydschicht herrührt. Er machte deshalb besondere Versuche mit Chromstücken, welche durch Erhitzen mit einer sichtbaren Oxydschicht bedeckt waren und fand bei Bestimmungen mit leicht oxydiertem Chrom, daß dieses in

[3] l. c. 2. Seite 487.

Chlorkalium anodisch 3-wertig in Lösung geht. „Wie die Zahlen zeigen, wird nicht die Oxydschicht, sondern das inzwischen frei liegende Metall elektrochemisch aufgelöst." Den hier sehr nahe liegenden Schluß, daß auch von einer unsichtbaren Oxydschicht bedecktes Chrom in den Poren dieser Oxydschicht in Lösung geht, der 30 Jahre später von einem von uns gezogen wurde und daß es nur auf die Größe der freiliegenden Metalloberfläche ankommt, ob das Chrom sich aktiv oder passiv verhält, hat HITTORF nicht gezogen. Die Leichtigkeit der Umwandlung führt er auf eine Umwandlung des Metalles unter Einfluß des Stromes zurück, wobei er einen der galvanischen Zustände als „Zwangszustand" betrachtet. Hier hat er zweifellos Recht behalten, da die Umwandlung von 2-wertig in Lösung gehenden Chrom zweifellos durch die anodische Stromdichte beeinflußt ist.

Mit der Aktivierung und dem anodischen Verhalten des Chroms in verschiedenen Lösungen, haben sich später G. GRUBE und E. MÜLLER und Mitarbeiter beschäftigt[4, 5].

In seinen Arbeiten mit HEIDINGER und SCHLECHT zeigte GRUBE, daß bei Aufnahme einer Potential-Stromdichte-Kurve in verschieden konzentrierter Schwefelsäure, das Chrom zunächst bei einem Potential von etwa —0,6 Volt in Lösung geht und daß bei einer bestimmten Stromdichte, die um so höher liegt, je höher die Konzentration der Säure ist, Passivität eintritt, worauf das Chrom bei einem Potential von etwa +1·2 Volt in Lösung geht. In Salzsäure sind die Verhältnisse ganz ähnlich. GRUBE berechnet aus diesen Zahlen eine kritische anodische Stromdichte, bei welcher der Übergang aktiv nach passiv eintritt. In Kochsalzlösungen zeigen sich ähnliche Erscheinungen, Steigerung der Temperatur bewirkt Erhöhung der kritischen Stromdichte. Bei 80° steigt das Potential des aktiven Chroms von etwa —0,55 auf —0·25 Volt. Hier beobachtete GRUBE, daß unter diesen Umständen das Chrom 3-wertig in Lösung geht.

E. MÜLLER und seine Mitarbeiter haben in verschiedenen Säuren im Zusammenhang mit der Passivität den Unterschied von Elektrolytchrom (verchromten Blech) und von Thermitchrom untersucht.

---

[4] G. GRUBE u. R. HEIDINGER, Z. Elektrochem. **32** (1926) 70. — G. GRUBE u. L. SCHLECHT, Z. Elektrochem. **32** (1926) 178—186.

[5] E. MÜLLER u. ESSIN, Z. Elektrochem. **36** (1930) 963—972. — E. MÜLLER u. SCHWABE, Z. Elektrochem. **37** (1931) 185—197.

Bei den Versuchen mit dem verchromten Blech ist eine Selbstaktivierung nur in Salzsäure bemerkt worden (ε_c ist —0,84 Volt). Die kathodische Strompolarisation wirkt stärker aktivierend als die Erwärmung. Das Thermitchrom zeigte Unregelmäßigkeiten (wegen der Aluminiumteilchen?) Für die drei Säuren, die bei diesem Versuch verwendet wurden, sind die Aktivierungspotentiale in Tabelle 1 gegeben. Die zur Aktivierung notwendige kathodische Polarisation entspricht der steigenden Ionengröße der Anionen. Die Gleichung

$$Cr + 2F = Cr^{++}$$

braucht eine Spannung von —0,83 Volt.

Tabelle 1.

n-Säure	Elektrolytchrom (Volt)	Thermitchrom (Volt)
HCl	—0·55	—0·495
H_2SO_4	—0·590	—0·595
H_3PO_4	—0·771	

Den Einfluß der Zeit auf die Passivitätserscheinungen am Goldschmidt-Chrom hat zuerst der eine von uns mit Noack untersucht[6]. Diese Untersuchung ergab, daß die Passivität des Chroms wie bei allen bisher untersuchten Metallen ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist. Der aus dieser Arbeit sich ergebende Zusammenhang zwischen Stromdichte und Passivierungszeit wurde in der Arbeit des einen von uns mit Löwy[7], ähnlich mit allen anderen Metallen in Form der $i_o t_p$-Beziehung gefunden, wonach $t_p = B i_o^{-n}$ ist, wo t_p die Passivierungszeit, i_o die Anfangsstromdichte und B und n die konstanten Zahlen sind. Die Konstante B bedeutet die Passivierungszeit bei der Stromdichte $i_o = 1$ Amp/cm^2. Schon hier fiel es auf, daß die Passivierungszeit bei gleichen Stromdichten wesentlich kleiner war als bei den anderen zum Vergleich herangezogenen Metallen wie Nickel, Eisen und Zink. Während die Konstante B für Eisen und Zink in n Schwefelsäure in der Größenordnung von 2 ist, ist sie bei Chrom 0,02, also ungefähr 100mal kleiner. Die Aufklärung dieser Erscheinung konnte in der Arbeit des einen von uns mit Konopicky[8] gegeben werden. In der

[6] W. J. Müller u. E. Noack, Mh. Chem. **48** (1927) 528, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **136** (1927) 293.

[7] W. J. Müller u. Löwy, Mh. Chem. **49** (1928) 47, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **137** (1928) 1025.

[8] W. J. Müller u. Konopicky, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VI., Mh. Chem. **52** (1929) 289.

Zwischenzeit waren für die zeitlichen Erscheinungen bei der Passivität einer geschützten Elektrode die Bedeckungsgesetze gefunden worden, von welchen das Flächenbedeckungsgesetz für im wesentlichen nicht bedeckte Metallanoden gilt, während von einer Abdeckung von der Größenordnung der freien Fläche von $10^{-4}\,cm^2$ bei $1\,cm^2$ an, das Tiefenbedeckungsgesetz eintritt. An den Zahlen von MÜLLER und NOACK konnte gezeigt werden, daß bei diesen Versuchen schon nach sehr kurzen Zeiten die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes beginnt. Ebenso konnten MÜLLER und KONOPICKY für die Erscheinung der Selbstpassivierung von Chrom und Chrom-Eisen-Legierungen nach Versuchen von TAMMANN und SOTTER, sowie durch eigene Versuche mit aktivem Chrom in Natronlauge zeigen, daß hier das Zeitgesetz der Selbstpassivierung gültig ist; es ist aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation abgeleitet. Hieraus ergab sich auch für Chrom die Richtigkeit der Annahme, daß auch aktives Chrom weitgehend mit einer natürlichen Oxydhaut bedeckt ist, und der Unterschied zwischen aktivem und passivem Chrom lediglich von der Größe der freien Fläche des Chroms in den Poren der Oxydschicht herrührt.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, durch Versuche nach Möglichkeit das Verhalten des aktiven und des passiven Chroms nach den Methoden zu studieren, welche in unserem Laboratorium zu diesem Zweck entwickelt wurden.

I. Feststellung der Wertigkeit, mit welcher passives Chrom in Lösung geht.

Zur Feststellung der Wertigkeit, mit welcher ein Metall in den verschiedenen Zuständen in Lösung geht, wurde im Laboratorium ein koulometrisches Verfahren entwickelt[9], welches darin besteht, daß das Metall als Anode in Serie mit zwei Silberkoulometern, abwechselnd mit einem geschaltet wird, von welchen das eine während des aktiven Inlösunggehens, das andere während des passiven Inlösunggehens eingeschaltet wird. Der Gewichtsverlust des Metalles, eventuell auch die durch chemische Analyse zu bestimmende in Lösung gegangene Menge, kann dann zu der koulometrisch ermittelten Strommenge in Beziehung gesetzt werden. Bei diesen Versuchen ist besonders auf das an der Zelle anliegende Potential zu achten, welches durch potentiometrische

[9] W. J. MÜLLER u. E. LÖW, Z. Elektrochem. **40** (1934) 570.

Schaltung und nicht durch Vorschaltung eines Widerstandes zu regulieren ist, da im letzteren Fall, trotz vorgeschalteten Widerstandes, unter Umständen ein unbeabsichtigt hohes Potential an der Zelle liegt. Da die bei Passivierung in Lösung gehenden Mengen sehr gering sind, müssen diese Versuche längere Zeit, unter Umständen bis zu vielen Stunden ausgedehnt werden.

Für die Versuche diente ein zylindrisches Stück Chrom mit 1 cm^2 Stirnfläche, welches von V. C. Heareus bezogen war. Die Analyse die von V. C. Heareus angegeben ist, ist folgende:

Cr	99·55 %
C	0·01 %
S	0·012 %
Fe	0·23 %
Si	0·2 %
Al	sehr wenig

Das Material war sehr spröde und zeigte wie die folgenden Schliffbilder zeigen, starke Schlackeneinschlüsse (Fig. 1, 2, 3).

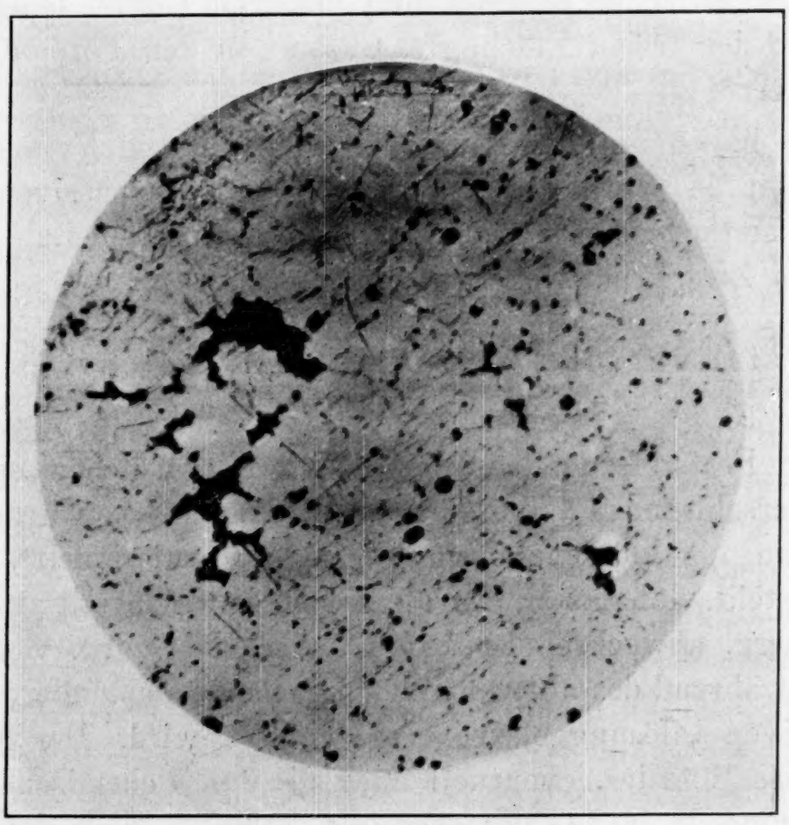


Fig. 1. Chrom ungeätzt, Vergrößerung 60×.

Da es bei diesen Versuchen auf eine ganz genaue Einhaltung des Kathodenpotentials nicht ankam, wurden diese Versuche ohne Diaphragma durchgeführt. Als Kathode diente eine Winklersche

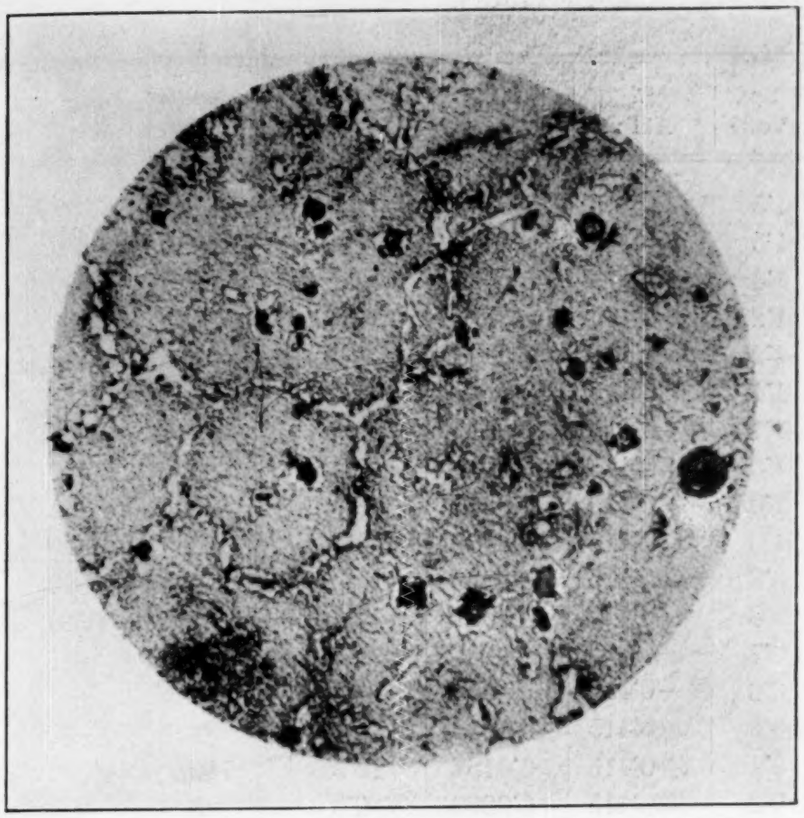


Fig. 2. Chrom geätzt mit Königswasser, Vergrößerung 200×.

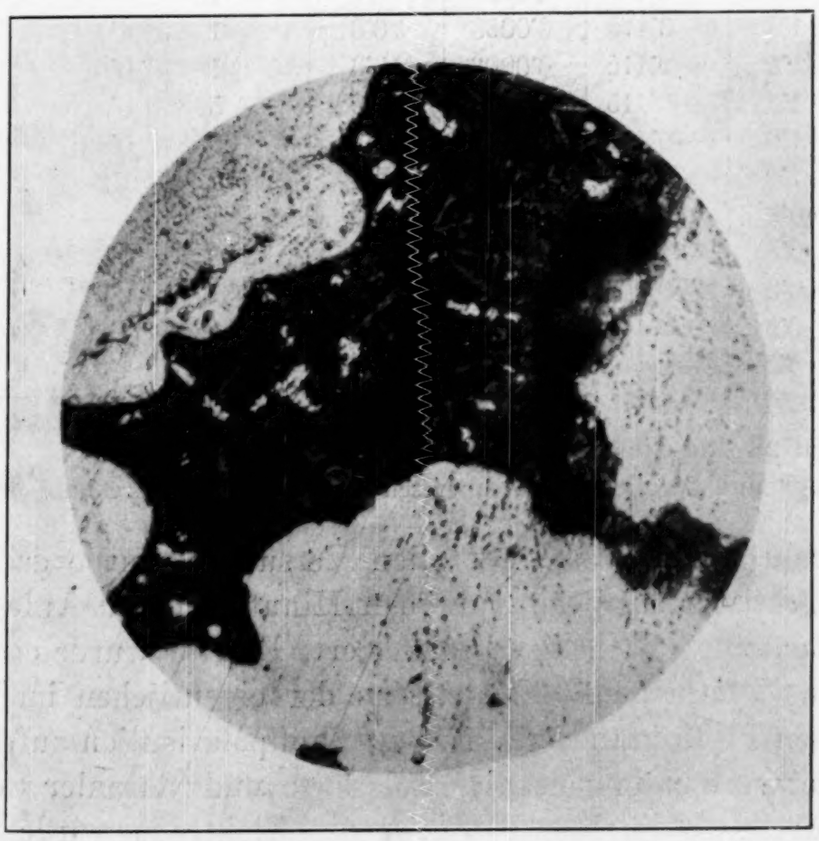


Fig. 3. Chrom ungeätzt, Vergrößerung 500×.

Ta-

Nr.	Sp. (Volt)	ε_h Aktiv	Akt Koulomtr. g Ag.	A. Sek.	t_p Sek.	i_a Amp.	Aktiv Verlust
42	1·5	−0·415	0·0012	1·0	115	0·0087	0·000269
24	1·5	−0·415	0·0042	3·7	80	0·036	0·0003
21	1·4	−0·415	0·0002	0·2	2	0·100	0·00005
37	1·25	−0·415	0·0010	0·9	20	0·045	0·00024
20	1·2	−0·415	0·0003	0·3	25	0·012	0·00007
38	1·1	−0·415	0·0025	2·2	1	2·2	0·0008
17	1·1	−0·415	0·0000	0·0	1	0·0	—
7	1·0	−0·415	0·0004	0·4	5	0·080	0·0001
43	1·0	−0·415	0·0001	0·08	6	0·013	0·00002
8	1·0	−0·415	0·0003	0·3	10	0·030	0·00007
46	0·8	−0·415	0·0000	0·0	0	0·000	0·00000
26	0·8	−0·415	0·0001	0·08	1	0·080	0·0019
45	0·7	−0·415	—	—	—	—	—
27	0·6	−0·415	—	—	1	—	—
23	0·5	−0·415	0·0000	0·0	1	—	—
19	0·4	−0·415	0·0184	16·5	740	0·022	0·0044
18	0·2	−0·415	0·0000	0·0	23	—	—
25	0·0	−0·415	0·0587	52·5	1800	0·0291	0·0141
28	0·0	−0·415	0·0669	59·8	3600	0·0166	0·0160
12	1·4	−0·415	0·0000	—	1	—	—
33	1·3	−0·415	0·0068	6·0	1	6·0	—
11	1·2	−0·415	0·0003	0·3	1	0·3	0·00007
49	1·2	−0·415	0·0001	0·08	5	0·016	0·00002
48	1·0	−0·415	0·0003	0·3	60	0·02	0·00007
9	1·0	−0·415	0·0027	2·4	2	1·2	—
13	0·9	−0·415	0·0010	—	1	—	—
10	0·8	−0·415	0·0005	0·5	210	0·0024	0·00012
15	0·8	−0·415	0·0025	2·3	1	2·3	0·00062
14	0·6	−0·415	0·0047	4·2	1	4·2	0·00113
35	0·5	−0·415	0·0018	1·6	1	1·6	0·00043
34	0·4	−0·415	0·0001	0·09	1	0·09	0·000075

25 und 28 sind nie passiv geworden.

In 24, 9 und 33 sind die Ampereseknnden 6-wertig gerechnet wegen der

Platindrahtnetzelektrode. Bei allen Versuchen wurde das Chrom zwecks Aktivierung während zehn Minuten unter Anlegen von 5 Volt Spannung kathodisch polarisiert. Hierfür wurde eine Hilfsanode aus Platin benützt, damit an der eigentlichen im Versuch wirksamen Platinkathode keine Sauerstoffpolarisation auftrat. Die Versuche wurden in normaler Salzsäure und normaler Schwefelsäure durchgeführt. Das Potential der Elektrode wurde mit der HABER-LUGGINschen Kapillare gegen die normal Kalomelelektrode

belle 2.

ε_h Passiv	Pas. Koulomtr. g Ag	A Sek.	$t$passiv Sek.	t_p-4 10	Verlust g Chrom
+1·385	0·0206	18·5	7715	24·0	0·0032
+1·480	0·0164	14·6	3520	41·5	0·0015
+1·385	0·0102	9·2	3598	25·6	0·0009
+1·285	0·0208	18·6	7180	25·8	0·0019
+1·286	0·0189	16·9	3575	46·0	0·0017
+1·085	0·0064	5·7	55799	1·02	0·0008
+1·285	0·0060	5·4	8639	6·26	0·0009
+1·030	0·0053	4·7	3595	13·05	0·0011
+1·055	0·0164	14·6	58500	2·5	0·0020
+0·985	0·0036	3·2	3590	8·91	0·0008
—	0·0580	52·1	145800	3·58	0·0102
+0·876	0·0081	7·2	57599	1·25	0·0019
—	0·2968	265·5	151440	17·5	0·0520
—	0·0044	3·9	509400	0·077	0·0010
+0·415	0·0038	3·4	176400	0·203	0·0008
+0·286	0·2268	202·0	75750	26·6	0·0528
+0·185	0·0810	72·5	63877	12·3	0·1950
−0·315	—	—	—	—	0·0138
−0·315	—	—	—	—	0·0200
+1·378	0·0056	5·0	3599	13·9	0·0004
+1·280	0·0033	3·0	7199	4·17	0·0008
+1·385	0·0062	5·6	3599	15·5	0·0007
—	0·0064	5·7	10080	5·69	0·0009
+0·991	0·0265	23·7	53100	4·46	0·0025
+0·085	0·0124	11·0	8998	12·2	0·0017
+0·085	0·0030	2·7	5399	5·0	0·0005
+0·785	0·0048	4·3	57390	0·75	0·0007
+0·785	0·0044	3·8	11399	3·34	0·0018
+0·700	0·0030	2·7	101599	0·268	0·0019
+0·485	0·0036	3·2	165600	0·193	0·0013
+0·385	0·0052	4·6	58499	0·787	0·0014

Schwankungen in Stromstärke.

gemessen und durch Abzug von 0·283 Volt auf das Normalpotential umgerechnet. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 2, welche die gesamten Versuchsdaten enthält zusammengestellt. In der Tabelle steht in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die während des Versuches mit einem Potentiometer angelegte Spannung in Volt, in der 3. das Potential im aktiven Zustand, in der 4. die während des aktiven Zustandes mit Koulometer 1 abgeschiedene Silbermenge, in der 5. diese um-

gerechnet in Ampèresekunden, in der 6. die Passivierungszeit, in der 7. die Stromstärke im aktiven Zustand, in der 8. der aus dem aktiven Ampèresekunden berechnete Gewichtsverlust im aktiven Zustand, in der 9. das Potential der Elektrode im passiven Zustand, in der 10. die Gewichtszunahme in Silberkoulometer im passiven Zustand, in der 11. die hieraus berechneten Ampèresekunden, in der 12. die Zeitdauer des passiven Inlösunggehens, in der 13. die mittlere Stromstärke in 10^{-4} Amp. und in der 14. der Gewichtsverlust der Chromanode in g/cm^2. Der Chromverlust im passiven Zustand ergibt sich durch Abziehen des Chrom-

Tabelle 3.

Nr.	g Chrom Verlust	A. S. Berechnet ++	A. S. Berechnet +++	A. S. Berechnet ++++++	% in Lösung gehend ++	% in Lösung gehend +++	% in Lösung gehend ++++++	Säure
42	0·0032	10·9	16·3	32·6	—	80·4	16·9	HCl
24	0·0015	—	—	13·4	—	—	100·0	HCl
21	0·0009	3·1	4·7	9·4	—	4·3	95·7	HCl
37	0·0019	6·1	9·3	18·5	—	—	100·0	HCl
20	0·0017	6·1	9·1	18·2	—	14·3	85·7	HCl
38	0·0008	0·8	1·2	2·3	—	—	100·0	HCl
17	0·0009	3·3	5·0	10·0	—	92·0	8·0	HCl
7	0·0011	3·7	5·6	11·1	74·4	52·6	—	HCl
43	0·0020	7·4	11·1	22·1	—	67·1	32·9	HCl
8	0·0008	2·8	4·1	8·1	69·0	31·0	—	HCl
46	0·0102	37·8	56·9	113·6	25·0	75·0	—	HCl
26	0·0019	7·1	10·6	21·1	97·0	3·0	—	HCl
45	0·0020	193·0	290·0	578·0	25·2	74·8	—	HCl
27	0·0010	3·7	5·6	11·2	89·5	10·5	—	HCl
23	0·0008	2·9	4·4	8·0	66·7	33·3	—	HCl
19	0·5528	204·0	—	—	100·0	—	—	HCl
18	0·1950	72·0	—	—	100·0	—	—	HCl
25	0·0138	51·4	—	—	100·0	—	—	HCl
28	0·0200	74·4	—	—	100·0	—	—	HCl
12	0·0004	—	—	4·5	—	—	100·0	H_2SO_4
33	0·0008	—	—	8·9	—	—	100·0	H_2SO_4
11	0·0007	2·3	3·5	7·0	—	40·0	60·0	H_2SO_4
49	0·0009	3·3	3·9	9·8	—	83·6	16·4	H_2SO_4
48	0·0025	9·04	13·5	27·0	—	24·4	75·6	H_2SO_4
9	0·0017	6·3	9·5	18·9	—	84·0	16·0	H_2SO_4
13	0·0005	2·2	2·8	5·6	16·7	83·3	—	H_2SO_4
10	0·0007	2·2	3·2	6·4	—	65·6	34·4	H_2SO_4
15	0·0018	4·3	—	—	100·0	—	—	H_2SO_4
14	0·0019	2·9	—	—	100·0	—	—	H_2SO_4
35	0·0013	3·2	—	—	100·0	—	—	H_2SO_4
34	0·0014	4·9	—	—	100·0	—	—	H_2SO_4

verlustes im aktiven Zustand, der durch Umrechnen der koulometrischen Angabe auf 2-wertiges Chrom gewonnen wurde, von dem gesamten Gewichtsverlust des Chroms (s. S. 120 u. 121).

In der nächsten Tabelle 3 steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. der Gewichtsverlust des passiven Chroms. Da es sich zeigte, daß in vielen Fällen kein Inlösunggehen mit einheitlicher Wertigkeit stattfand, wurden die effektiven Wertigkeiten in folgender Weise berechnet. In den Spalten 3, 4 und 5

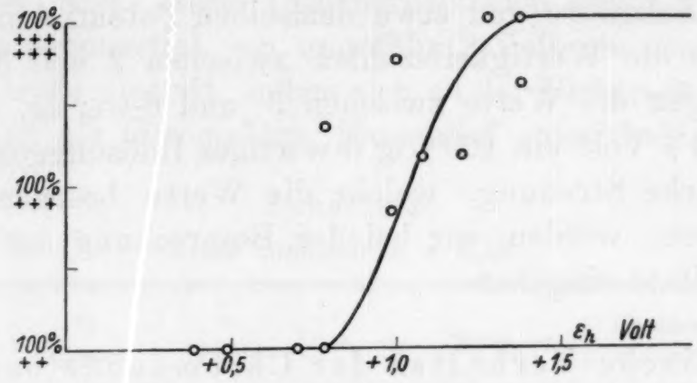


Fig. 4.

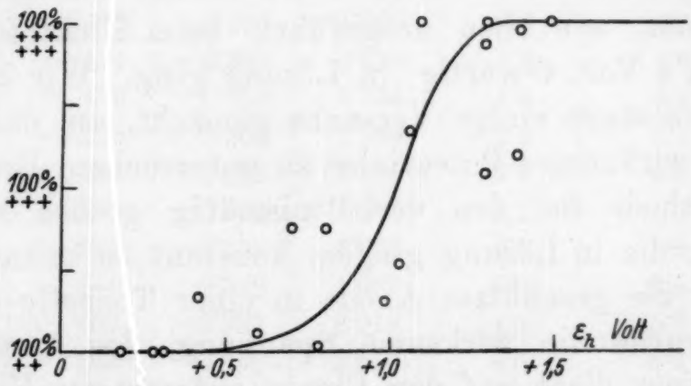


Fig. 5.

der Tabelle 2 ist die in Lösung gegangene Menge Chrom für 2-, 3- und 6-wertiges Chrom im passiven Zustand ausgerechnet. Aus der effektiven Zahl läßt sich dann der Anteil des passiven in Lösung gegangenen Chroms und die mit verschiedenen Wertigkeiten in Lösung gegangenen Mengen leicht berechnen. Diese Zahlen sind in den Spalten 6, 7 und 8 angegeben worden (s. S. 122).

In den Fig. 4 und 5 sind die Resultate der Versuche graphisch so aufgetragen, daß als Abzissen das mittlere Potential der passiven Elektroden aufgetragen ist und nach oben der

Prozentsatz der Wertigkeit nach den Zahlen der Tabelle 1 und 2. Trotz der großen Streuung, auf deren Ursache noch einzugehen ist, geht aus diesen Kurven folgendes hervor: Bis zu einem Elektrodenpotential von etwa +0·4 Volt in Salzsäure und etwa +0·7 Volt in Schwefelsäure geht das Chrom auch im passiven Zustand 2-wertig in Lösung. Es zeigt sich also hier, wie beim Eisen, daß bei niedrigen, wirksamen angelegten Potentialen und demgemäß niedrigen Anodenpotentialen auch bei Chrom reine Bedeckungspassivität vorliegt. Bis zu einem Potential von etwa 1·0 Volt in Salzsäure und etwa demselben Potential in Schwefelsäure liegen die Wertigkeitszahlen zwischen 2 und 3. Oberhalb 1·2 Volt liegen die Werte zwischen 3- und 6-wertig, wobei oberhalb etwa 1·4 Volt ein 100%ig 6-wertiges Inlösunggehen eintritt. Auf die starke Streuung, welche die Werte besonders oberhalb 1 Volt zeigen, werden wir bei der Besprechung der experimentellen Resultate eingehen.

Das anodische Verhalten der Chromanode bei höheren Stromstärken.

Bisher war am passiven Chrom nur das Verhalten bei verhältnismäßig kleinen Stromdichten untersucht worden, wobei das passive Chrom, wie oben ausgeführt, beim Elektrodenpotential über etwa 1·4 Volt 6-wertig in Lösung ging. Wir haben daher in *n* Schwefelsäure einige Versuche gemacht, um das Verhalten bei höheren wirksamen Potentialen zu untersuchen. Um das Potential der Kathode bei den verhältnismäßig großen Mengen von Chromsäure, die in Lösung gingen, konstant zu halten, wurde in diesem Fall die geschützte Anode in einer Tonzelle eingebracht. Gemessen wurde die wirksame Spannung, das Anodenpotential mit Hilfe einer dicht auf dem Chrom aufgesetzten Kapillare, das Kathodenpotential mit Hilfe einer am Platindrahtnetz dicht anliegenden Kapillare. Der gesamte Widerstand rechnet sich nach Gleichung $\varepsilon-(\varepsilon_a-\varepsilon_k)=i\,.\,W$ zu Werten, welche nachher in der 7. Spalte angegeben sind. Der Widerstand in der Oberflächenschicht wird hieraus dadurch erhalten, daß man den Flüssigkeitswiderstand abzieht. Der Flüssigkeitswiderstand ist aber bei dieser Kombination fast ausschließlich gegeben durch den Widerstand der Flüssigkeitschicht in der geschützten Elektrode. Der Querschnitt beträgt 1 cm^2 und die Höhe des Gummischlauches immer 1 cm, so daß der Widerstand dieser Flüssigkeitsschicht sich ergibt zu

$$w = \frac{e}{\varkappa q} = \frac{1}{2000 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 5 \text{ Ohm.}$$

Zieht man diesen Wert von den gefundenen Widerstandswerten ab, so erhält man den gesamten Widerstand in der Deckschicht, der in Spalte 8 verzeichnet ist. In der Tab. 4 sind die Potentialwerte von 7—10 Volt angelegter Spannung mit Sternchen bezeichnet. Dies bedeutet, daß die Streuung bei der Aufnahme dieser Werte eine recht große war und die Werte mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Diese Unsicherheit kam davon her, daß bei dem Elektrodenpotential von ungefähr 2 Volt ein neuer Vorgang an der Elektrode eintritt, indem sich an der Elektrode neben dem Inlösunggehen als Chromsäure, Sauerstoff entwickelt.

Tabelle 4.

Chrom anodisch in n H_2SO_4.

Spann. Volt	i Amp.	ε_h Chrom	ε_k Platin	$\varepsilon_a - \varepsilon_k$	$E-(\varepsilon_a-\varepsilon_k)$	Gesamtwiderst.	Widerstand d. Decksch.
1·0	0·00	+1·049	+0·641	0·407	0·6		
1·5	0·015	+1·317	+0·083	1·234	0·3	20·0	15·0
2·0	0·056	+1·391	+0·083	1·308	0·7	12·5	7·5
2·5	0·127	+1·415	−0·205	1·620	0·9	7·1	2·1
3·0	0·190	+1·421	−0·205	1·626	1·4	7·3	2·3
3·5	0·259	+1·476	−0·258	1·734	1·8	6·9	1·9
4·0	0·360	+1·525	−0·264	1·789	2·2	6·1	1·1
4·5	0·450	+1·542	−0·299	1·841	2·7	6·0	1·0
5·0	0·540	+1·646	−0·299	1·945	3·1	5·7	0·7
5·5	0·590	+1·693	−0·311	2·004	3·5	5·9	0·9
6·0	0·730	+1·640	−0·342	1·982	4·0	5·5	0·5
6·5	0·790	+1·681	−0·337	2·018	4·5	5·7	0·7
7·0	0·900	+2·000*	−0·359	2·359	4·6	5·1	0·1
7·5	0·989	+2·071*	−0·387	2·458	5·0	6·1	0·1
8·0	1·10	+1·931*	−0·398	2·329	5·7	5·2	0·2
8·5	1·15	+1·961*	−0·421	2·382	5·1	5·3	0·3
9·0	1·30	+1·851*	−0·440	2·291	6·7	5·1	0·1
9·5	1·36	+1·783*	−0·689	2·472	7·0	5·1	0·1
10·0	1·49	+2·173*	−0·464	2·637	7·4	5·0	0·0

In der graphischen Darstellung Fig. 6, in welcher außer den Punkten der Tabelle 3 noch Punkte aus anderen Versuchsreihen aufgenommen sind, zeigt sich dies durch den starken Knick bei dem Elektrodenpotential von ungefähr 2·2 Volt. Es ist hier also ein vierter passiver Zustand der Chromelektrode festgestellt, bei welchem außer dem Inlösunggehen als Chromsäure, Sauer-

stoffentwicklung auftritt. Auf die theoretische Bedeutung wird später bei Besprechung der Ergebnisse der Arbeit eingegangen werden.

Aktivierung der Chromelektrode.

Bei den umfangreichen Versuchen über die kathodische Aktivierung, welche ebenfalls mit Hilfe der geschützten Elektrode vorgenommen wurde, wurden die Resultate, welche von E. Müller und seinen Mitarbeitern an hängenden Thermitchromelektroden erhalten wurden, bestätigt; das von Heareus bezogene Chrom verhält sich ebenso, wie dies schon in der Einleitung besprochen ist[10].

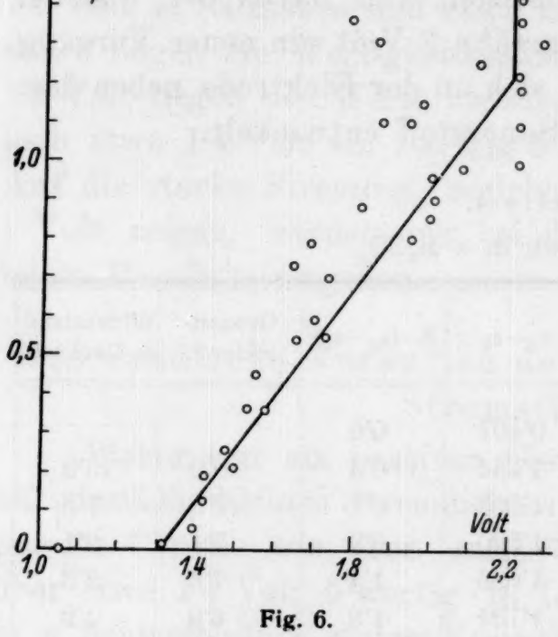


Fig. 6.

Ein neues Resultat, welches ein gewisses Interesse beansprucht, ist folgendes: Wir haben uns die Frage gestellt, ob die Zeit, während welcher eine Chromanode der Wirkung eines passivierenden Stroms ausgesetzt war, auf die Zeit Einfluß hat, welche zur Aktivierung mit einer bestimmten kathodischen Spannung notwendig ist. Ein solcher Einfluß ist, wie folgende Tabelle 5 zeigt, zweifellos vorhanden. In der Tabelle ist in der 1. Spalte die Zeit angegeben, während welcher das Chrom der anodischen Wirkung

Tabelle 5.

Chrom.

Aktivierungspotential: 1·1 Volt.

Zeit, Passiv Sekunden	Zeit, die notwendig ist, um aktiv zu werden (Sekunden)			
	0·3 V	0·7 V	1·0 V	Passivierungspot.
15	5	10	30	
600	10	30	30	
1200	10	30	60	

[10] Zahlenangaben über die Versuche sind in der Dissertation von Miss Briggs, welche bei der Montanistischen Hochschule in Leoben eingereicht wurde, vorhanden.

die in der Überschrift der drei nächsten Spalten angegeben wird, ausgesetzt war. In diesen Spalten ist die Zeit angegeben, welche zur Aktivierung mit einem kathodisch wirkenden Potential von 1·1 Volt notwendig war. Die Aktivierung wurde durch den Potentialsprung nach Ausschaltung festgestellt. Solange das Chrom noch passiv ist, springt das Potential auf Werte in der Größenordnung von ca. 0 Volt, während es beim Aktivwerden der Elektrode auf das aktive Potential ca. —0·4 Volt springt. Der Einfluß der Passivierungsdauer ist ein solcher, daß die unter gleichem Verhältnis zum Aktivieren notwendige größer wird.

Die Zeitgesetze für die Passivierung von Chrom.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, hat die Diskussion der Untersuchung der Passivierungszeiten von Chrom von Müller und Noack, durch Müller und Konopicky ergeben, daß das aktive Chrom für den größten Teil der Oberfläche mit einer natürlichen Oxydschicht abgedeckt sein muß. In der Zwischenzeit ist die in unserem Laboratorium ausgearbeitete Technik der Passivitätserscheinungen in sehr kleinen Zeiten besonders durch die Benützung des Oszillographen weitgehend verbessert worden. Die genaue Beschreibung dieser Methode liegt in der Abhandlung Müller und Machu[11] über die Passivität des Bleis in normaler Schwefelsäure vor. Bei der Untersuchung über das Chrom mußte wegen der von oben erwähnten Konstanz die als Kathode benützte Platin-Wasserstoff-Elektrode, deren Potential durch kathodische Vorpolarisation mit der ungefähr zu erwartenden Stromstärke eingestellt wurde, die Chromanode in einer Tonzelle untergebracht werden. Die Strom-Zeitkurven wurden durchweg mit dem von uns schon öfters benutzten Siemens Oszillographen gemessen, bei welchem die Trommel mit der Umdrehungsgeschwindigkeit von einer Umdrehung von fünfzigstel Sekunde bis zu ungefähr 1 Minute betrieben werden konnte. Dadurch ist man in der Lage, Strom-Zeitkurven von sehr verschiedenen Ausdehnungen aufzunehmen. Für kurze Zeiten betreibt man die eine Schleife als Zeitschleife mit Wechselstrom mit 50 Perioden pro Sekunde. Bei längeren Zeiten schreibt man die Zeit durch die Schließungspunkte eines Stromkreises durch einen Sekundenpendel. Zur Auswertung dient eine vorher aufgeschriebene Nullinie und eine Linie, die mit konstanter Stromstärke aufgenommen ist,

[11] W. J. Müller u. W. Machu, Mh. Chem. **63** (1933) 347, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 557.

nach welcher dann die Stromstärke ausgerechnet wird. Fig. 7 zeigt ein typisches derartiges Oszillogramm. Zur Auswertung wurden die Kurven der Oszillogramme in geeignetem Maßstab auf Millimeter-Papier übertragen und aus dieser Kurve tabellarisch zusammengestellt. Aus diesen Tabellen wurden die für die

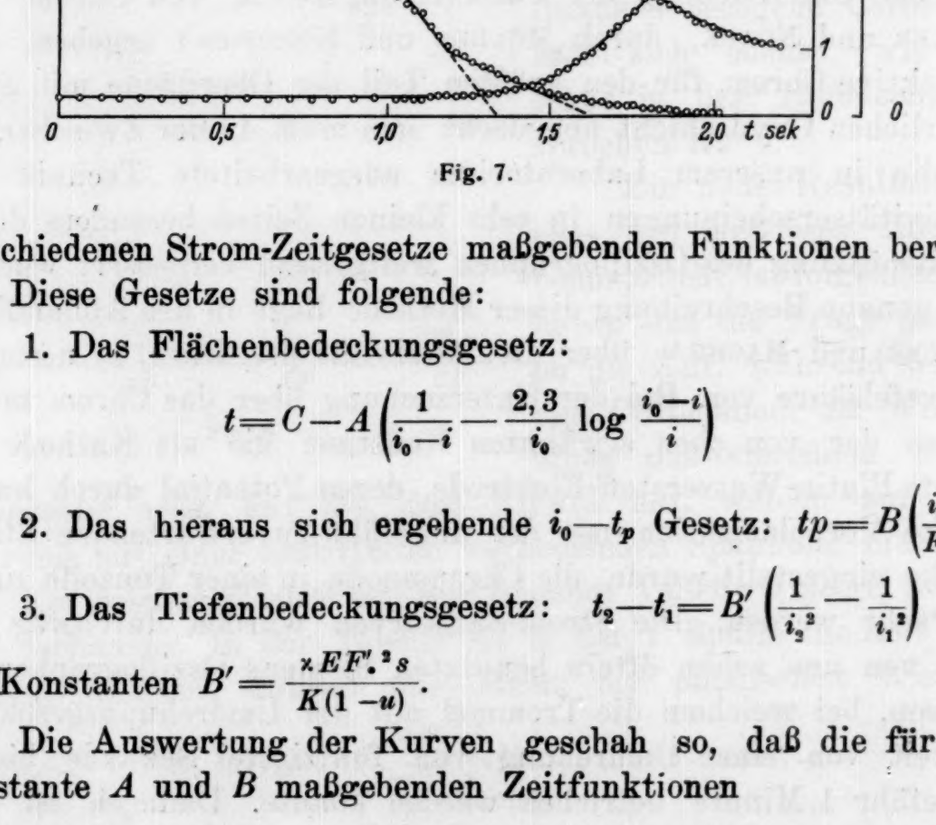


Fig. 7.

verschiedenen Strom-Zeitgesetze maßgebenden Funktionen berechnet. Diese Gesetze sind folgende:

1. Das Flächenbedeckungsgesetz:

$$t = C - A\left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2,3}{i_0}\log\frac{i_0 - i}{i}\right)$$

2. Das hieraus sich ergebende $i_0 - t_p$ Gesetz: $tp = B\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n}$

3. Das Tiefenbedeckungsgesetz: $t_2 - t_1 = B'\left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2}\right)$ mit der Konstanten $B' = \frac{\varkappa E F'^2 s}{K(1-u)}$.

Die Auswertung der Kurven geschah so, daß die für die Konstante A und B maßgebenden Zeitfunktionen

$$\left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2,3}{i_0}\log\frac{i_0 - i}{i}\right) \text{ und } \frac{1}{i^2}$$

in demselben Diagramm graphisch aufgetragen wurden, wobei man den Verlauf der für die Konstante A und B' maßgebenden Funktion mit der Zeit erhält. Die Konstanten ergeben sich dann als die Tangenten der maßgebenden Neigungswinkel der Geraden.

Wir geben in der Fig. 7 und 8 zwei charakteristische Beispiele für diese Art der Auswertung. Wie in früheren Fällen ergibt sich für die Konstante A häufig eine gebrochene

Linie. Bei den sehr schnell verlaufenden Passivierungen ergibt sich für die Ermittlung der Konstanten C, welche für die Auswertung des i_0—t_p-Gesetzes maßgebend ist, eine Schwierigkeit, die in der Ermittlung der Konstanten B des i_0—t_p-Gesetzes eine gewisse Unsicherheit gibt. Die Konstante C, die Passivierungszeit ist nach unseren früheren Ausführungen definiert als die Zeitspanne, nach welcher die Funktion unter der Konstanten A den Wert Null annimmt. In den klar verlaufenden Kurven ist dieser Punkt der Wendepunkt der Strom-Zeit Kurven. Nachdem aber die A-Kurven häufig gebrochen verlaufen, ergeben sich für diese verschiedenen Zeitabschnitte verschiedene Konstanten C,

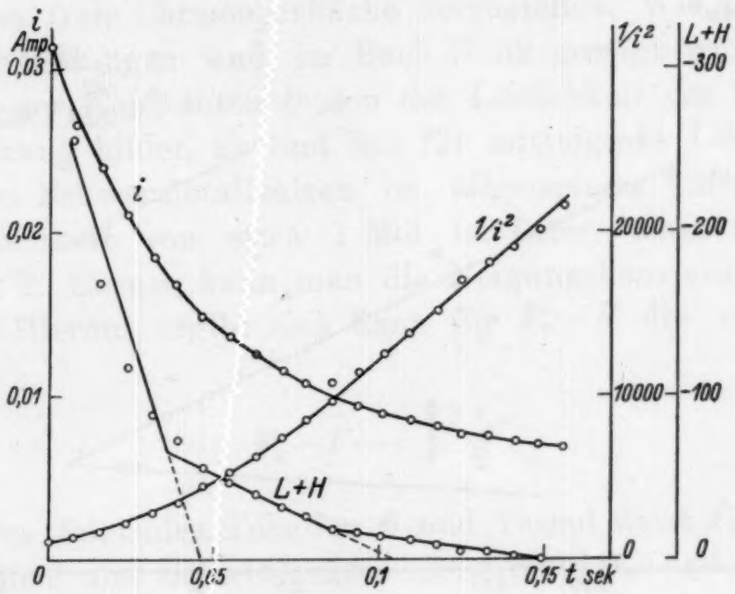


Fig. 8.

was davon herrührt, daß sprunghafte Änderungen in der Dicke δ der Schicht auftreten. In dem speziellen Fall vom Chrom kommt noch hinzu, daß sich, wie z. B. auf den Fig. 7 und 8 zu sehen ist, Flächenbedeckungsgesetze und Tiefenbedeckungsgesetze sich überlagern. Die verschiedenen Kurven für A ergeben infolgedessen verschiedene Größen C als Schnittpunkte mit der Abszisse; so ergibt auf Fig. 8 die eine Kurve $C=0{\cdot}050$ die andere $C=0{\cdot}1$. Da aber die Kurve $A\,2$ einem verlangsamten Verlauf entspricht und der geradlinige Verlauf der $1/i^2$-Kurve bei etwa $0{\cdot}075$ beginnt, kann man die Mittelwerte von $0{\cdot}075$ einsetzen. Da aber die $i_0\,t_p$-Kurve logarithmisch aufgetragen wird, machen diese Unterschiede verhältnismäßig wenig aus, da die Zahlenwerte der Logarithmen $-1{\cdot}3$ bis $-1{\cdot}13$ und $-1{\cdot}00$ betragen; wir haben gewöhnlich eine mittlere Zeit als Passivierungszeit angenommen.

Die darinliegende Unsicherheit beträgt etwa plus oder minus 20% und ist gegenüber den natürlichen Streuungen, welche sich zeigen, belanglos. Auf Fig. 9 sind die t_p-Werte unserer sämtlichen Versuche mit aktiviertem HEAREUSschen Chrom doppellogarithmisch mit der Anfangsstromdichte aufgetragen. Die runden Punkte beziehen sich auf Versuche in normaler Schwefelsäure, die mit Dreiecken bezeichneten Punkte auf die Versuche in Salzsäure. Zum Vergleich sind die früher aus der Arbeit von MÜLLER und NOACK mit GOLDSCHMIDT-Chrom in normaler Schwefelsäure gemachten Versuche in der Kurve mit viereckigen Punkten wieder-

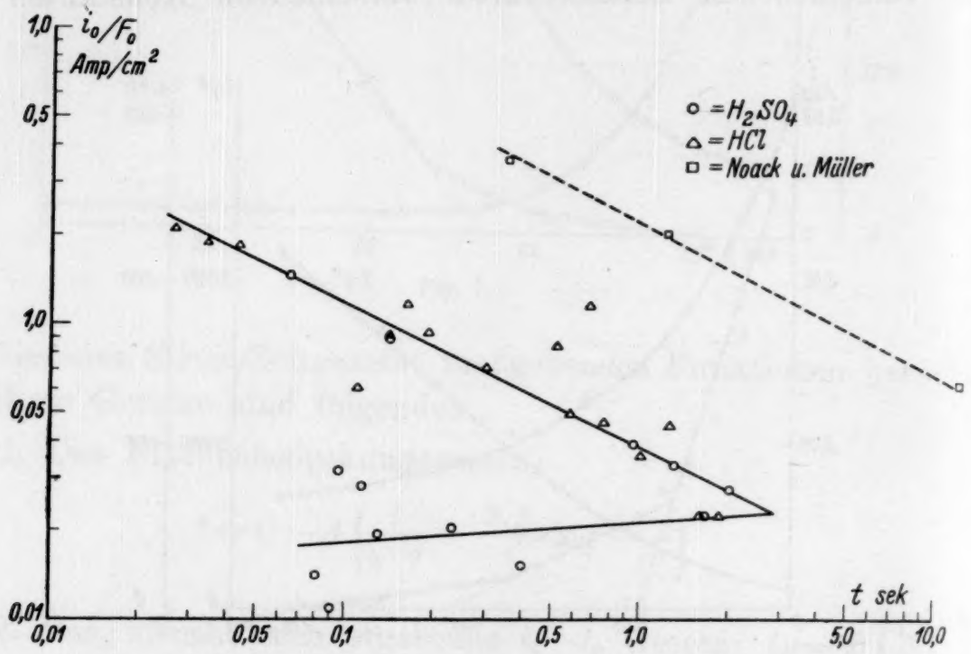


Fig. 9.

gegeben. Das Auffallendste an diesen Kurven ist die Tatsache, daß die Kurve besonders für die Werte in Schwefelsäure rückläufig ist. Ein Verständnis für diese merkwürdige Tatsache läßt sich durch folgende Betrachtung gewinnen: Nach der Theorie der $i_0\,t_p$ Kurve hängt die bei irgendeiner Stromstärke sich einstellende Passivierungszeit in erster Linie ab von der freien Fläche des Metalles. Ist, wie beim Eisen (vgl. Buch S. 34), die Gesamtfläche des Metalles bei den Passivierungsversuchen frei, so erhält man eine $i_0\,t_p$-Kurve, welche über weite Zeitintervalle doppellogarithmisch aufgetragen, eine Gerade ergibt. Nach der in Fig. 9 aufgezeichneten Kurve ergeben sich herab bis zu Stromdichten von ungefähr 0·03 Amp./cm^2 die Werte für Salzsäure, allerdings mit großer Streuung und auch die Werte für Schwefelsäure ergeben eine logarithmische Gerade, welche ungefähr parallel

mit der aus den früheren Werten von MÜLLER und NOACK gezeichneten Geraden verläuft. Für diese beiden Kurven kann also ohne weiteres die Gleichung, die als die $i_0\,t_p$ Beziehung abgeleitet wurde,

$$\log(F_0-F)=\frac{\log t_p-\log B+n\log i_0}{n}$$

angewendet werden, wo F_0-F die freie Fläche, t_p die beobachtete Passivierungszeit, B die Konstante der $i_0\,t_p$ Beziehung für eine vollständig freie Oberfläche und n den Exponenten der $i_0\,t_p$ Beziehung bedeutet. Die Konstante B kann nun für Chrom nicht direkt bestimmt werden, da es bisher nicht möglich war, eine vollkommen freie Chromoberfläche herzustellen. Wie in verschiedenen Abhandlungen und im Buch S. 32 gezeigt wurde, hängt die Größe der Konstanten B von der Löslichkeit des Salzes, das die Bedeckung bildet, ab und hat für mittelgroße Löslichkeiten, wie sie bei Schwermetallsalzen im allgemeinen auftreten, also einer Löslichkeit von etwa 1 Mol im Liter, einen ungefähren Wert von 2. Ebenso kann man die Neigungskonstante ungefähr 2 setzen. Hieraus ergibt sich dann für F_0-F die vereinfachte Gleichung

$$F_0-F=i_0\sqrt{\frac{t_p}{2}}.$$

In den folgenden Tabellen 6 und 7 sind diese F_0-F-Werte für Salzsäure und Schwefelsäure ausgerechnet, und zwar steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung V, in der 3. die Passivierungszeit t_p, in der 4. die Anfangsstromstärke i_0 und in der 5. die nach der $i_0\,t_p$-Beziehung berechnete freie Fläche. Aus dieser Berechnung für das Verhalten in Salzsäure ergibt sich, daß die großen Schwankungen der in der $i_0\,t_p$-Kurve aufgezeichneten Werte dadurch erklärt werden können, daß bei der Aktivierung nicht immer genau die gleiche Oberfläche freigelegt wird, sondern daß diese in ziemlich beträchtlichen Grenzen zwischen 0·02 und 0·06 cm^2/cm^2, in den meisten Fällen aber zwischen 0·02 und 0·03 cm^2/cm^2, also 2—3 % der Gesamtoberfläche schwankt. Geht man bei Salzsäure unter einem angelegten Potential von 0·3 Volt herunter, so werden die Werte außerordentlich unregelmäßig. Es tritt z. B. bei kurzgeschlossenem Element überhaupt keine Passivierung in meßbaren Zeiten ein. Dies rührt offenbar daher, daß an diesen Elektroden eine ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung vorhanden ist.

Tabelle 6.
Aktives Chrom *n* HCl.

Nr.	V Volt	tp Sek.	i_0 Amp./cm^2	F_0-F cm^2/cm^2
B 6	2·0	0·0335	0·187	0·0242
B 6′	2·0	0·140	0·092	0·0242
B 5′	1·2	0·11	0·060	0·0450
B 5″	1·2	0·575	0·050	0·0266
B 5—10	1·2	0·16	0·115	0·0323
B 5—30	1·2	0·19	0·093	0·0285
B 5	1·2	0·675	0·114	0·0662
B 4	0·8	0·026	0·21	0·0240
B 4—10	0·8	0·30	0·071	0·0273
B 4 - 30	0·8	0·52	0·0835	0·0426
B 3	0·5	0·043	0·181	0·0266
B 3—10	0·5	0·750	0·046	0·0282
B 3—30	0·5	1·25	0·045	0·0356
B 2	0·3	1·00	0·0359	0·0254
B 2—10	0·3	1·850	0·022	0·0214
B 2—30	0·3	1·60	0·022	0·0200

welche natürlich das für die Bedeckungsgesetze vorausgesetzte Fehlen von Diffusion und Konvektion in der Elektrolytschicht an der Anode verhindert. Ganz anders verhält sich das aktivierte Chrom in normaler Schwefelsäure. Während bei höheren wirksamen Potentialen der Verlauf der Kurve ungefähr der gleiche ist wie in Salzsäure, fallen die Passivierungszeiten bei niedrigen wirksamen Potentialen außerordentlich viel kürzer aus, als nach dem Verlauf der Anfangsstrom-Passivierungszeitkurven bei höheren Stromstärken (also auch höheren Spannungen) zu erwarten ist. Die Kurve hat daher einen rückläufigen Ast, der hier zum ersten Mal beobachtet wurde. Betrachtet man die zugehörigen Werte in der Tabelle 7, wo aus i_0 und t_p die Anfangsfläche F_0-F berechnet ist, so sieht man, daß sich in Schwefelsäure für F_0-F zwei Gruppen ergeben, die eine mit einem F_0-F von ungefähr 0·024 cm^2; die diesen Werten entsprechenden i_0-t_p Punkte liegen auf denselben Kurven wie die Salzsäurewerte. Für die zweite Gruppe ist (F_0-F) ungefähr 5—10mal kleiner, diese entsprechen angelegten Spannungen unter 0·25 Volt. Bei aktivem Chrom ist die wirksame Spannung in der Kombination gleich der angelegten Spannung plus der Potentialdifferenz aktives Chrom-Wasserstoffelektrode gleich ungefähr 0·3 Volt. In Fig. 10 haben wir diese wirksame Spannung mit den Werten F_0-F auf

getragen. Legt man durch die bei niedrigem Potential allerdings sehr stark streuenden Punkte, eine Kurve durch, so entsprechen die niedrigen wirksamen Potentiale den kleinen Werten von $F_0 - F$ während bei den höheren Potentialen über ungefähr 0·6 Volt die freie Fläche vom Potential abhängig ist.

Die Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens ergibt sich aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation (siehe Buch S. 45). Die freie Fläche eines weitgehend abgedeckten Metalls ist natürlich nicht auf eine Pore konzentriert, sondern verteilt sich in sehr viele kleine Poren. Die Anzahl dieser Poren per Quadratzentimeter für die Grenzporenfläche von ca. 10^{-4} cm^2/cm^2 ist a. a. O.[12] auf ca. 10^9 Poren pro Quadratzentimeter geschätzt worden, wobei

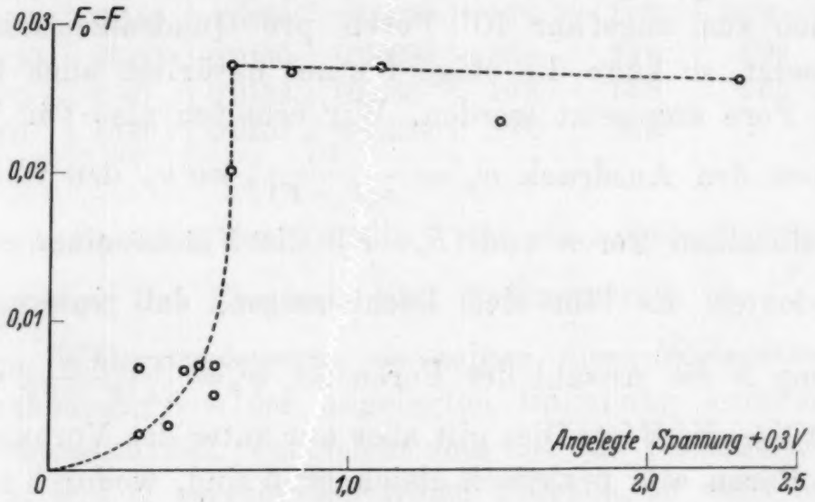


Fig. 10.

ein mittlerer Porendurchmesser von 40×10^{-8} cm zugrunde gelegt ist. Nun haben aber sicher nicht alle Poren einen gleichen Durchmesser, so daß dieser sehr beträchtliche Schwankungen zeigen wird. Diese Schwankungen ergeben sich aus der Tatsache, daß weit abgedeckte Metalle, wie Aluminium, Chrom und andere bei Untersuchung in Lösung mit verschiedenen Anionen eine Abhängigkeit des gemessenen Potentials von der Aniongröße in der Art zeigen, daß für größere Anionen das Potential edler erscheint unter sonst gleichen Umständen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß für kleine Anionen mehr Poren durchlässig sind als für größere, daß daher die freie Fläche für kleinere Anionen praktisch größer ist als für größere Anionen, was sich in der Größe des Korrektionskoeffizienten ergibt. Diese scheinbare Nichtdurchlässigkeit einer Pore für ein Anion kann nur zwei verschiedene

[12] W. J. Müller und O. Hering, Mh. Chem. **66** (1935) 186, bzw. S. B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 167.

Gründe haben. Es kann entweder der Durchmesser des Anions größer sein als der Porendurchmesser, so daß die Deckschicht wie ein Sieb verschiedener Porengröße wirkt. Eine andere Auffassung, welche auch zur Erklärung der hier beim aktiven Chrom in Schwefelsäure gefundenen Tatsache beitragen kann, ist folgende: Bei der bisherigen Betrachtung über die Korrektionskoeffizienten wurde die gesamte Porenfläche einheitlich angesetzt. Die Deckschichtenpolarisation wurde demgemäß als $i_p w_p$ angesetzt, wo i_p den Porenstrom und w_p den Widerstand der Poren bedeutet, dann $w_p = \frac{\delta}{\varkappa (F_o - F)}$ wo δ die Dicke der Schicht, $\varkappa$ die Leitfähigkeit in den Poren und $F_o - F$ die freien Poren bedeutet. Überträgt man nun die oben geschilderte Vorstellung, daß die Gesamtporenfläche sich aus ungefähr 10^9 Poren pro Quadratzentimeter zusammensetzt, so kann die obige Formel natürlich auch für jede einzelne Pore angesetzt werden. Wir erhalten also für jede einzelne Pore den Ausdruck $w_p' = \frac{\delta}{\varkappa (F_o - F)'}$, wo w_p' den Widerstand in den einzelnen Poren und $(F_o - F)'$ die Fläche einer einzelnen Pore bedeutet. Es läßt sich leicht zeigen, daß $w_p = \frac{\delta}{\varkappa \Sigma (F_o - F)'}$ oder wenn n die Anzahl der Poren ist, $w_p = \frac{\delta}{\varkappa n (F_o - F)'}$ wird, wo $n (F_o - F)' = F_o' F$ ist. Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Poren alle praktisch gleich groß sind, wodurch natürlich auch der Widerstand in den einzelnen Poren gleich wird. Sind aber die Porengrößen von 40×10^{-8} *cm* verschieden, ergibt sich bei Annahme eines $\varkappa$ von 10^{-2} Ohm^{-1} und δ gleich 10^{-4} *cm* und einem Porendurchmesser von $40 \cdot 10^{-8}$ *cm* $w_p = \frac{10^{-4}}{10^{-2} (20 \times 10^{-8})^2 3{\cdot}14} =$ $= 7{\cdot}9 \times 10^{10}$ Ohm. Beträgt der Durchmesser einer Pore nur $10 \cdot 10^{-8}$ *cm* so ergibt sich unter der gleichen Voraussetzung $1{\cdot}28 \cdot 10^{12}$ Ohm, während eine Pore von $100 \cdot 10^{-8}$ einen Widerstand von $1{\cdot}28 \cdot 10^{10}$ Ohm ergibt. Es wird also, ein gleichmäßig wirksames Potential vorausgesetzt, das gegenüber den mittleren Poren von $40 \cdot 10^{-8}$ *cm* Durchmesser durch die kleinen Poren von $10 \cdot 10^{-8}$ *cm* nur ein Zehntel des Stromes und durch die größeren Poren den zehnfachen Betrag durchgelassen werden.

Die Tatsache, daß für die Werte mit niedrigerer angelegter Spannung wesentlich ca. 5—10mal kleinere Werte von $F_o - F$ sich ergeben, läßt sich also folgendermaßen wenigstens qualitativ aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation erklären. Betrachtet

Tabelle 7.

Aktives Chrom, n H_2SO_4.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	$F_o - F$ cm^2	w Ohm	w_p Ohm	$F_o' \cdot 10^4$ cm^2	$F' \cdot 10^4$ cm^2
A 6	2·0	0·064	0·145	0·0260	16·0	11·0	37·2	43·0
A 5	1·2	0·14	0·088	0·0233	17·0	12·0	21·4	11·4
A 4	0·8	0·95	0·039	0·0269	28·0	23·0	10·1	3·64
A 3	0·5	1·30	0·033	0·0267	24·0	19·0	7·5	5·24
A 2″	0·3	1·56	0·022	0·0202	28·0	23·0	5·93	3·02
A 2′	0·3	2·00	0·0272	0·0272	22·0	17·0	3·84	2·13
M 6	0·25	0·095	0·0315	0·00686	17·5	12·5	11·08	1·09
M 7	0·25	0·130	0·0194	0·00495	28·2	23·2	10·4	6·04
M 8	0·20	0·232	0·0202	0·00689	25·0	20·0	2·29	63·0
M 9	0·15	0·115	0·0280	0·00670	16·0	11·0	32·6	6·61
M 10	0·10	0·080	0·0140	0·00296	28·5	23·5	4·96	11·0
A 1	0·0	0·40	0·0152	0·0068	19·8	14·8	4·55	3·93
A 1	0·0	0·09	0·0107	0·00227	28·0	23·0	.	.

man die in Spalte 6 der Tabelle 7 die aus angelegter Spannung, Eigenspannung des Elements und Anfangsstrom als $\frac{(E+0{\cdot}3)}{i_o}$ berechneten Widerstandswerte, so zeigen diese Widerstandswerte ganz unabhängig von der angelegten Spannung außerordentlich große Schwankungen. Vergleicht man mit den Widerstandswerten die aus i_o und t_p berechneten freien Flächen, so sieht man, daß zwischen diesen Größen keine Beziehung besteht. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß diese Beziehung zwar den Gesamtwert der freien Fläche liefert, daß aber bei der statistischen Zusammensetzung der freien Fläche aus einzelnen Poren, die freie Fläche einmal aus einer kleineren Anzahl größerer Poren und ein anderes Mal aus einer größeren Anzahl kleinerer Poren bestehen kann. Es ist weiter oben ausgerechnet, daß eine gleiche Anzahl kleinerer Poren einen größeren Gesamtwiderstand ergeben muß. Unabhängig von dieser Tatsache ist die weitere Tatsache, daß bei kleinen wirksamen Potentialen unter etwa 0·55 Volt die freie Fläche durchweg wesentlich kleiner, ungefähr zu einem Drittel bis zu einem Zehntel wie bei hohen Spannungen herauskommt. Diese Tatsache kann auf Grund der obigen Betrachtung so erklärt werden, daß zur Überwindung der Deckschichtenpolarisation in sehr engen Poren ein Wert herauskommt, der unter Umständen größer ist als die wirksame Spannung. Dadurch wird ein Teil der Poren, der bei höheren angelegten Spannungen

Strom durchläßt, bei niedrigerer Spannung keinen Strom durchlassen, so daß die wirksame Porenfläche effektiv kleiner erscheint. Für eine quantitative Berechnung nach dieser Theorie reicht die Zahl der Versuche noch nicht aus, da aus den ganzen Zahlen hervorgeht, daß es sich hier um ein statistisches Problem handelt.

Die Ergebnisse der Anwendung des Flächenbedeckungsgesetzes und des Tiefenbedeckungsgesetzes bei aktivem Chrom in Schwefelsäure.

In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Ermittlung der aus der Berechnung nach dem Flächenbedeckungsgesetz sich ergebenden Resultate aus denselben Versuchsreihen eingetragen. In der 1. Spalte ist die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung, in der 3. die Passivierungszeit, in der 4. die Anfangsstromstärke aufgezeichnet. In der 5. Spalte steht das graphische Mittel der Konstanten C, in der 6. die Konstante A, in der 7. die daraus ermittelte Leitfähigkeit, in der 8. die daraus errechnete Schichtdicke δ, in der 9. die freie Fläche am Anfang aus C und A berechnet, in der 10. die Konstante B' des Tiefenbedeckungsgesetzes, in der 11. $(F_o - F)' = F_o'$ die freie Fläche zu Beginn der Einsetzung des Tiefenbedeckungsgesetzes; in der 12. die Größe F', das ist die während der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes bedeckte Fläche. Die Resultate, besonders für die Leit-

Tabelle 8.

Aktives Chrom in n H_2SO_4.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	C	A 10^{-4}	$\varkappa$ 10^{-4} Ohm^{-1}	δ 10^{-4} cm	$F_o - F$ cm^2	B' 10^{-6}	F_o' 10^{-4} cm^2	F' 10^{-4} cm^2
A 6	2·0	0·064	0·145	0·091	16·47	72·5	3·06	0·0260	222	37·2	43·0
A 5	1·2	0·14	0·088	0·112	23·7	34·0	2·51	0·0233	5·53	11·4	11·4
A 4	0·8	0·95	0·039	0·555	91·0	33·9	4·82	0·0269	1·14	10·1	3·64
A 3	0·5	1·30	0·033	0·43	89·0	14·7	2·19	0·0267	0·385	7·5	5·24
A 2″	0·3	1·65	0·0222	0·41	46·1	20·3	2·70	0·0202	0·181	5·93	3·02
A 2′	0·3	2·00	0·0272	0·5	67·6	17·0	3·00	0·0272	0·070	3·84	2·13
M 6	0·25	0·095	0·0315	0·105	10·1	99·0	2·90	0·00686	0·582	11·8	1·09
M 7	0·25	0·130	0·0194	0·140	4·67	300·0	3·3	0·00495	8·7	10·4	6·04
M 8	0·20	0·232	0·0202	0·230	20·1	104·0	4·05	0·00689	6·25	2·29	63·0
M 9	0·15	0·115	0·0280	0·115	10·0	107·0	2·89	0·00670	8·62	32·6	6·61
M 10	0·10	0·080	0·0140	0·105	2·25	566·0	3·15	0·00296	10·3	4·96	11·0
A 1	0·0	0·40	0·0152	0·28	13·9	130·0	3·77	0·0068	0·581	4·55	3·93
A 1	0·0	0·09	0·0107	0·150	1·96	1178·0	4·26	0·00227	0·667	—	—

fähigkeit, zeigen besonders in Salzsäure sehr große Schwankungen; dagegen ergibt sich für das Eintreten des $1/i^2$-Gesetzes im Mittel sowohl für Salzsäure wie für Schwefelsäure eine Fläche von 10^{-3} bis 10^{-4} cm^2. Für das Ausmaß der Breite des Walles, der sich während der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes bildet, ergibt im Durchschnitt der Wert von $5 \cdot 10^{-4}$ cm^2.

Das Verhalten der Chromanode bei längerer Dauer der anodischen Wirkung.

Aus dem ganzen bisher gebrachten Material geht hervor, daß der primäre Bedeckungsvorgang bei der Passivierung außerordentlich schnell verläuft. Es war daher zu erwarten, daß im weiteren Verlauf in allen Fällen Unregelmäßigkeiten eintreten, wo auf die primären Bedeckungsvorgänge, chemische Passivierung, gekennzeichnet durch höher als 2-wertiges Inlösunggehen des Chroms im passiven Zustand, folgt. Auf dem folgenden Kurvenblatt ist der Verlauf der Strom-Zeitkurven für längere Zeit aufgetragen, und zwar entspricht jede einzelne Kurve einer großen Anzahl von Versuchen, so daß diese Erscheinung als gut reproduzierbar erscheint. Die Versuche sind einmal im Hauptmaßstab aufgezeichnet, die einzelnen Kurven sind dann einmal bezüglich der Stromstärke, das andere Mal bezüglich der Zeit im vergrößerten Maßstab aufgezeichnet. Dabei ergibt sich folgendes: Bei niedrigeren angelegten Potentialen erhält man eine kontinuierlich verlaufende Kurve bei der Versuchsdauer von 1 Stunde. Diese entspricht also der in einem früheren Kapitel gemachten Feststellung, daß bei diesem angelegten Potential der Vorgang am passiven Chrom lediglich in zweiwertigem Inlösunggehen besteht. Für mittlere Potentiale (0·6—0·8 V) ergibt sich nach Abklingen des primären Bedeckungsvorganges ein sprunghafter Anstieg der Stromstärke während der ersten Minute, worauf dann ein weiterer nicht ganz so regelmäßiger Abfall erfolgt. Dieser Sprung ist zweifellos verursacht durch den Übergang des zweiwertigen Inlösunggehens in höherwertiges Inlösunggehen, wie dieses früher festgestellt wurde. Bei hohem Potential (1 V) konnte dieser Anfangssprung nicht festgestellt werden, dagegen läuft die Kurve merklich unregelmäßiger. Diese Schwankung konnte mit einem Wechsel der Wertigkeit durch das verschiedene Verhalten der einzelnen Poren erklärt werden, wie dies auch aus den koulometrischen Versuchen sich ergab.

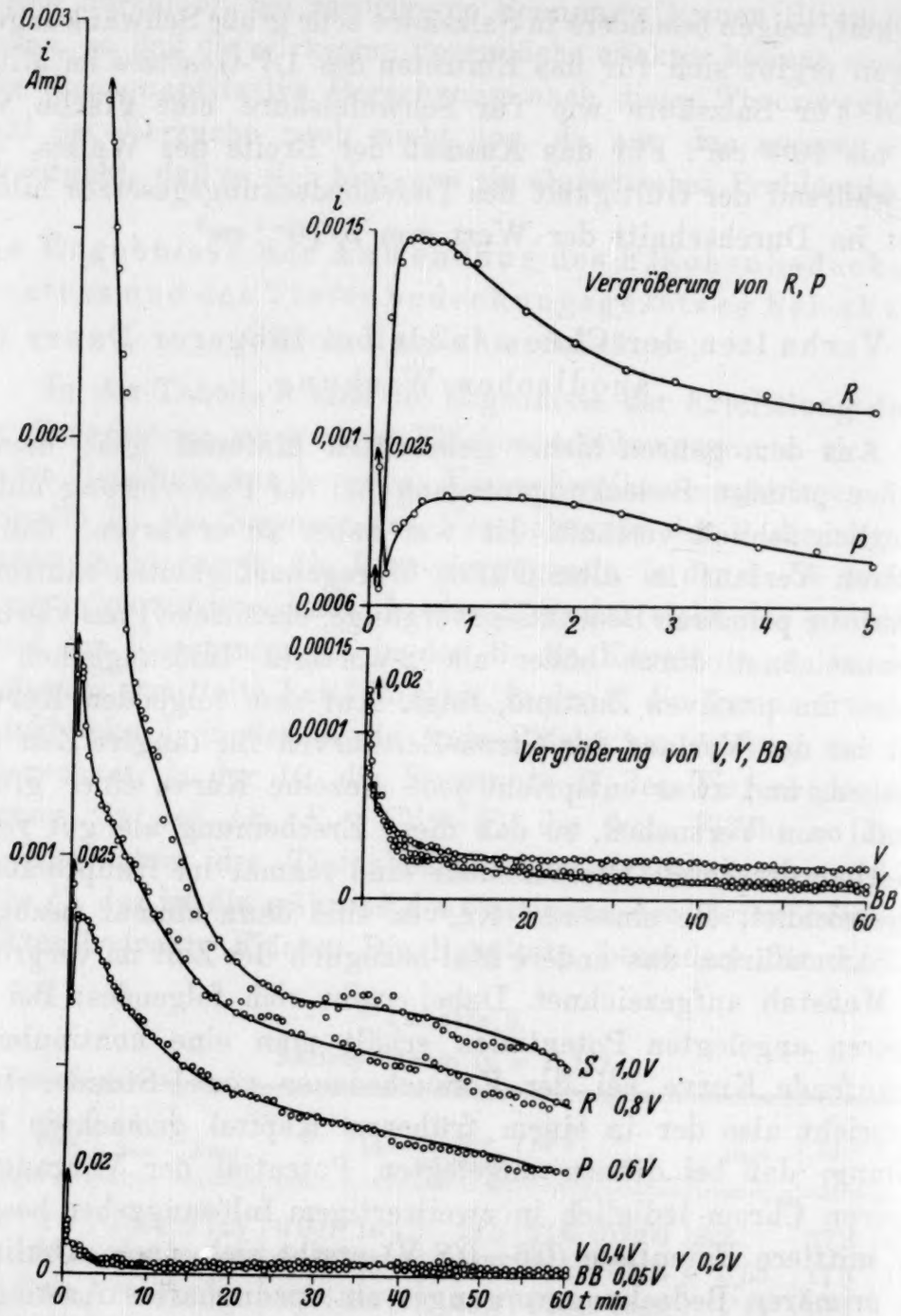


Fig. 11.

Das Zeit-Strom-Verhalten von passivem Chrom in Schwefelsäure.

Nach allem, was wir wissen, unterscheidet sich das passive Chrom vom aktiven nur dadurch, daß die freie Porenfläche wesentlich, d. h. 1—2 Zehnerpotenzen kleiner ist als bei aktivem Chrom. In dem vorherigen Kapitel ist wohl mit Sicherheit festgestellt, daß die freie Porenfläche des verwendeten Chroms in Salzsäure 2—6% der Gesamtoberfläche beträgt, und daß in Schwefelsäure

bei höheren wirksamen Potentialen die freie Porenfläche ca. 2% beträgt, während sie bei kleineren wirksamen Potentialen 5 bis 10mal kleiner ist. Es war von hohem Interesse zu versuchen festzustellen, wie groß die Porenfläche bei einer natürlichen Chromelektrode ist, wie sie durch Schleifen auf der 00-Scheibe erhalten wird. Als experimentelle Grundlage für diese Feststellung war wiederum die Aufnahme der Zeit-Stromkurve bei verschieden angelegten Potentialen angezeigt. Ein aus den Versuchen herausgenommenes Diagramm zeigt, daß tatsächlich auch in diesem Fall, ein beträchlicher Abfall der Stromstärke eintritt, wobei allerdings der ganze Abfall in einigen $^1/_{100}$ Sekunden vorüber ist. Die Auf-

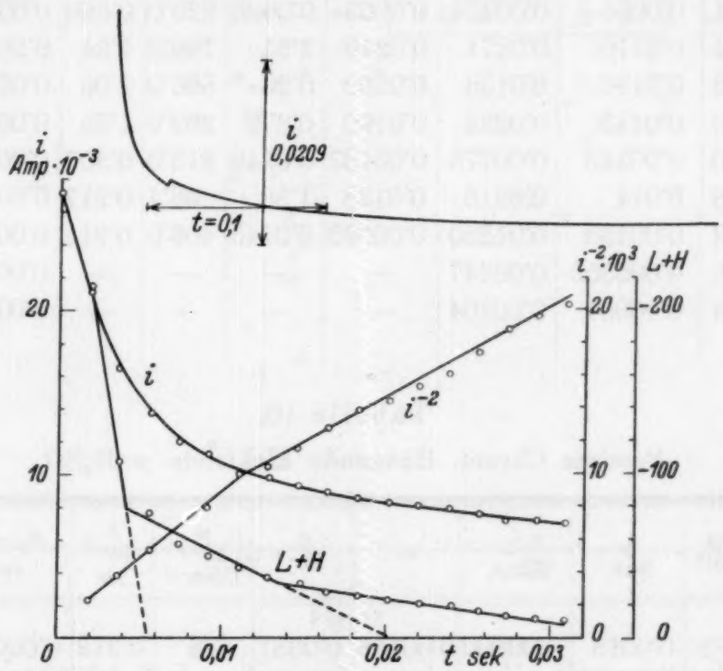


Fig. 12.

nahme wurde infolgedessen mit sehr rasch laufender Oszillographentrommel gemacht, wobei die empfindliche Schleife des Oszillographen zur Verwendung kam. In der Fig. 12 ist der Stromverlauf in der oberen Figur im natürlichen Maßstab des Oszillogramms aufgezeichnet, in der unteren Figur sind die ersten $^1/_{100}$ Sekunden auseinandergezogen aufgezeichnet. Aus den eingezeichneten Kurven für $L+H$ und $1/i^2$ sieht man, daß auch hier zuerst das Flächenbedeckungsgesetz und dann das Tiefenbedeckungsgesetz eintritt. Dementsprechend wurden die Versuche ausgewertet. Das Resultat ist in Tabelle 9 zusammengestellt. In dieser Tabelle steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung, in der 3. die gemessenen Passi-

Tabelle 9.

Passives Chrom, n H_2SO_4.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	C	A 10^{-4}	$\varkappa$ 10^{-4} Ohm^{-1}	δ 10^{-4} cm	$F_o - F$ cm^2	B' 10^{-6}
0A 2·0	2·0	0·0009	0·0174	0·0009	0·0117	710·0	0·254	0·000969	10·0
0A A6	2·0	0·0104	0·0408	0·0151	0·738	274·0	1·25	0·00295	24·2
0A A6′	2·0	0·0080	0·0396	0·027	2·39	353·0	2·57	0·00250	62·5
0A A6″	2·0	0·0114	0·032	0·0250	1·45	296·0	1·83	0·00262	16·0
0A 18	1·8	0·0095	0·0374	0·0097	0·432	212·0	0·844	0·00258	25·0
0A 18′	1·8	0·0008	0·0374	0·00093	0·0185	530·0	0·269	0·000748	2·64
0A 16	1·6	0·0104	0·0315	0·0118	0·874	142·0	0·983	0·00227	2·86
0A 16′	1·6	0·0010	0·0348	0·00104	0·0307	324·0	0·278	0·000780	2·64
0A 14	1·4	0·0065	0·00454	0·0063	0·0606	920·0	0·660	0·00026	0·08
0A 14′	1·4	0·0110	0·0271	0·0240	2·91	166·0	1·94	0·00201	1·80
0A A5	1·2	0·0136	0·0158	0·0282	0·96	566·0	2·06	0·00130	0·70
0A 1	1·0	0·0143	0·0223	0·0190	0·872	269·0	1·35	0·00188	2·14
0A 10	1·0	0·00143	0·00775	0·00137	0·0149	815·0	0·307	0·000207	0·012
0A 8	0·8	0·014	0·0216	0·0128	1·58	68·4	0·917	0·00181	1·74
0A 08	0·8	0·00135	0·01230	0·00093	0·0145	406·0	0·215	0·00320	0·75
0A 05′	0·5	0·000355	0·00247	—	—	—	—	0·000328	—
0A 05	0·5	0·00031	0·00104	—	—	—	—	0·0000129	—

Tabelle 10.

Passives Chrom. Hängende Elektrode. n H_2SO_4.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	C	A 10^{-4}	$\varkappa$ 10^{-4} Ohm^{-1}	δ 10^{-4} cm	$F_o - F$ cm^2	B' 10^{-6}
0A 0·5	0·5	0·0018	0·00800	0·00156	0·0331	378	0·312	0·000240	0·0050
0A 5	0·5	0·00159	0·0043	—	—	—	—	0·000121	—
0A 5′	0·5	0·00079	0·0022	—	—	—	—	0·00006	—
0A 8	0·8	0·0135	0·0234	—	—	—	—	0·00139	—
0A 0·8	0·8	0·0014	0·01010	0·00158	0·0458	360	0·358	0·000268	0·00741
0A 1·0′	1·0	0·0065	0·0153	0·0080	0·476	176	0·810	0·00906	0·037
0A 10	1·0	0·00635	0·0400	—	—	—	—	0·00277	—
0A 13	1·3	0·0034	0·0450	0·0036	0·359	97·5	0·523	0·00186	0·526
0A 16	1·6	0·00158	0·0620	0·00194	0·197	120	0·430	0·00168	3·77
0A 20	2·0	0·00024	0·0728	0·00064	0·0145	1085	0·350	0·00080	10·7

vierungszeiten in Sekunden, in der 4. die Anfangsstromstärke in Ampère, in der 5. die graphisch ermittelte Konstante C, in der 6. die Konstante A, in der 7. die aus A ermittelte Leitfähigkeit, in der 8. die Schichtdicke aus A und C, in der 9. die freie Fläche am Anfang und in der 10. die Konstante B'. Zum Vergleich sind

in der nächsten Tabelle 10 die Werte für eine hängende Elektrode aus dem gleichen Material in derselben Anordnung ausgeführt.

Das wichtigste Resultat dieser Messungen ist das, daß die freie Fläche ungefähr 1—2 Zehnerpotenzen kleiner herauskommt wie bei aktivem Chrom. Auch hier zeigt sich die Erscheinung, daß für kleine angelegte Spannungen die Fläche kleiner wie für hohe angelegte Spannungen herauskommt, was natürlich auf den gleichen Grund wie beim aktiven Chrom zurückzuführen ist. Trägt man die Werte i_o und t_p auf, zeigen sich außerordentlich große Streuungen (Fig. 13). Bei ungefähr der gleichen Passivie-

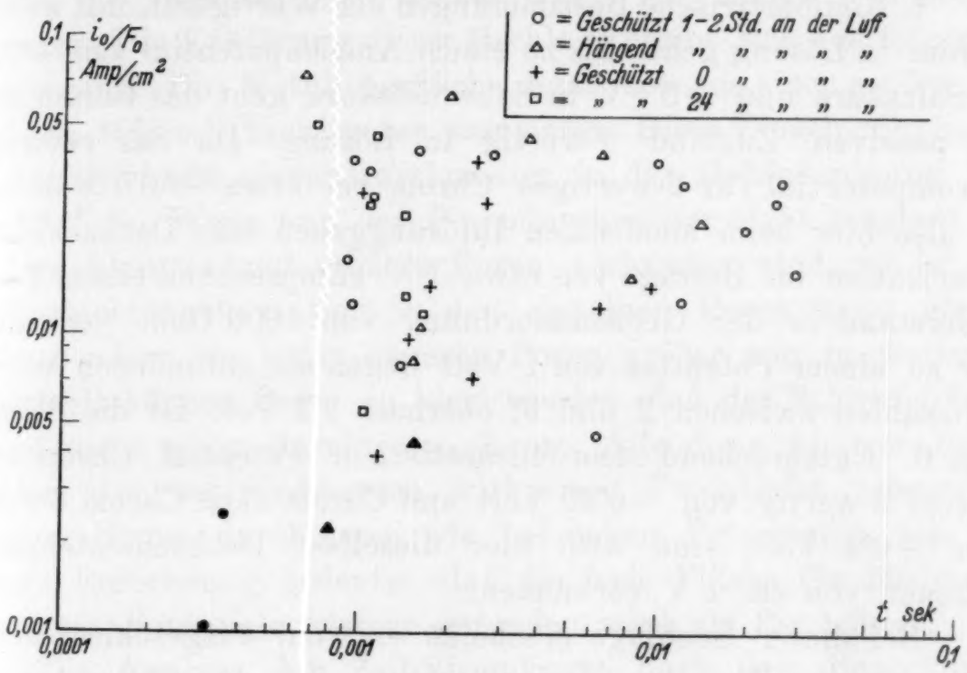


Fig. 13.

rungszeit von 0·001 Sekunden schwanken die Stromstärken i_o zwischen 0·01 und 0·04 Amp., was darauf hinweist, daß in der Ausbildung der Porenfläche sehr große Schwankungen vorhanden sind. Auch Versuche, bei welchen die Elektrode 24 Stunden an der Luft gelegen hatte, und ebenso Versuche, bei welchen die Elektrode sofort nach dem Schleifen dem Versuch zugeführt wurde, zeigen eine ganz ähnliche Verteilung. Die Werte, die an der hängenden Elektrode erhalten wurden, liegen vielleicht im Durchschnitt etwas höher als die anderen, sind aber nicht so viel davon verschieden, das man hier auf eine wesentliche Beeinflussung durch Konvektion schließen kann. Auch sie zeigen die weitgehenden Schwankungen. Die ermittelten Werte sind auf dem Kurvenblatt verschieden gekennzeichnet eingezeichnet. Die freie Fläche beträgt bei passivem Chrom im Mittel der Versuche bei

hohen Stromdichten etwa $5 \cdot 10^{-3}$ cm^2/cm^2 gegenüber $2 \cdot 10^{-2}$ cm^2/cm^2 im aktiven Zustand.

Resultate der Untersuchung.

In der vorstehenden Arbeit wurden zunächst die Angaben der Literatur kurz zusammengefaßt und beschrieben. Bei unseren Versuchen haben wir das Verhalten des passiven Chroms mit Hilfe der in unserem Laboratorium entwickelten Untersuchungsmethode über anodische passivierbarer Metalle durchgeführt und haben folgendes festgestellt:

1. Koulometrische Bestimmungen der Wertigkeit, mit welcher Chrom in Lösung geht. Bis zu einem Anodenpotential von +0·4 V in Salzsäure und +0·7 V in Schwefelsäure geht das Chrom auch im passiven Zustand 2-wertig in Lösung. Da das reversible Chrompotential für 2-wertiges Chrom bei etwa —0·5 Volt liegt, ist also hier beim anodischen Inlösunggehen eine Deckschichtenpolarisation im Betrage von etwa 1 V entsprechend einem Porenwiderstand in der Größenanordnung von 1000 Ohm vorhanden. Bis zu einem Potential von 1 Volt liegen die gefundenen Wertigkeitszahlen zwischen 2 und 3, oberhalb 1·2 Volt ist die Wertigkeit 6. Entsprechend dem theoretischen Potential Chrom nach Chrom 3-wertig von —0·26 Volt und Chrom nach Chrom 6-wertig von +0·4 Volt, sind also hier dieselben Deckschichtenpolarisationen von ca. 1 V vorhanden.

Bei dieser Sachlage erscheint es wohl ausgeschlossen, daß die anodische Reaktion darin besteht, daß das Chrom an sich nur 2-wertig in Lösung geht, und daß dieses 2-wertige Chrom an der Deckschicht aufoxydiert wird. Bei weiterer Erhöhung der Spannung tritt bei etwa 2·2 Volt an der Chromelektrode außer dem 6-wertigen Inlösunggehen noch die Entwicklung von Sauerstoff an der Anode auf.

2. Unsere Versuche über die Aktivierung der passiven Chromelektrode sind in verschiedenen Elektrolyten in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten von E. Müller. Darüber hinaus haben wir einen Einfluß der Zeit gefunden, während welcher Chrom vorher anodisch polarisiert, und zwar in der Richtung, daß dadurch bei gleichen wirksamen kathodischen Polarisationen die Zeit, welche zur Aktivierung notwendig ist, etwas verlängert wurde.

3. Die Aufnahme von Strom-Zeitkurven von aktivem und passivem Chrom und ihre Auswertung nach den drei Bedeckungs-

gesetzen hat folgendes ergeben: Für das aktive Chrom in n Salzsäure bei 20° gilt die $i_o t_p$-Beziehung ohne Einschränkung. Aus der $i_o t_p$-Beziehung berechnet sich für die freie Fläche des aktiven Chroms in n Salzsäure eine Fläche von 0·02 bis 0·06 cm^2/cm^2. In n Schwefelsäure liegen die Verhältnisse komplizierter. Für kleine angelegte Spannungen liegen die Punkte der $i_o t_p$-Kurve nicht auf der geradlinigen Fortsetzung der $i_o t_p$-Kurve für höhere Spannungen, welche praktisch mit denen für Salzsäure zusammenfallen, sondern zeigen einen rückläufigen Gang. Die Berechnung der freien Fläche ergibt im Durchschnitt hier Werte, die ungefähr $^1/_5$—$^1/_{10}$ der Werte für höhere Spannungen betragen. Die Erklärung dieser Sachlage ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Metalloberfläche setzt sich aus einer großen Anzahl (ca. $10^9/cm^2$) Einzelporen zusammen. Diese Einzelporen haben im Durchschnitt einen Durchmesser in der Größenordnung von $40 \cdot 10^{-8}$ cm. Wenn nun der Porendurchmesser nicht konstant ist, sondern kleinere und größere Poren vorhanden sind, so ist die Deckschichtenpolarisation in den einzelnen Poren nicht gleichartig, sondern sie ist in engeren Poren größer wie in weiteren. Eventuell können Poren so klein werden, daß das Schwefelsäure-Anion nicht mehr durchtreten kann. Alle diese kleinen Poren werden also bei niedrigeren wirksamen Potentialen wesentlich weniger Strom durchlassen wie bei hohen Potentialen, was für unsere Berechnung bedeutet, daß die freie Fläche für niedrigere wirksame Potentiale kleiner gefunden wird als für höhere.

Die Analyse der Zeit-Stromkurve nach dem Bedeckungsgesetz ergab, daß beim aktiven Chrom am Anfang das Flächenbedeckungsgesetz gilt, welches dann in das Tiefenbedeckungsgesetz übergeht. Schon bei den Kurven für Schwefelsäure bei niedriger angelegten Potentialen zeigt sich, daß wahrscheinlich eine Zone der Überlagerung der beiden Gesetze vorhanden ist. Im allgemeinen tritt die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes dann ein, wenn die freie Fläche noch ca. 10^{-4} cm^2/cm^2 beträgt. Für die in diesem Fall als Wall bedeckte Fläche ergibt sich ungefähr die Größe von $5 \cdot 10^{-4}$ cm^2. Längere Dauer der anodischen Wirkung zeigt, daß bis zu einem Potential von ungefähr 0·6 Volt ein absolut normaler Abfall nach dem $1/i^2$-Gesetz eintritt. Zwischen 0·6 und 0·8 Volt erfolgt nach dem anfänglichen Abfall ein Ansteigen der Stromstärke und weiterhin ein normaler Abfall über längere Zeit nach dem $1/i^2$-Gesetz. Bei ganz hohen Potentialen über 1 V fällt dieser anfängliche Anstieg weg, es treten aber nach einiger Zeit-

einwirkung starke Schwankungen in der Stromstärke auf. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, daß oberhalb 0·6 Volt nach der primären Bedeckungspassivierung durch 2-wertiges Chrom, das Chrom 3-wertig in Lösung geht, was offenbar mit einer Verbesserung der Leitfähigkeit in den Poren verbunden ist. Bei noch höheren Polarisationen tritt diese Erscheinung des Wechsels in der Wertigkeit so rasch auf, daß dieser Anstieg nicht mehr erfaßt wird und man wieder einen normalen Abfall erhält.

Beim passiven Chrom sind die Abfallszeiten kürzer wie beim aktiven Chrom in der Größenanordnung von einigen $^1/_{100}$ Sekunden. Die beobachteten Passivierungszeiten streuen außerordentlich stark, zeigen aber ebenso wie beim aktiven Chrom einen deutlichen Rückgang mit kleinen angelegten Spannungen. Die freie Oberfläche für passives Chrom berechnet sich in der Größenanordnung von ca. 10^{-4} cm^2/cm^2.

Durch diese Untersuchungen ist der Nachweis erbracht, daß der Unterschied zwischen aktivem und passivem Chrom lediglich in der freien Porenfläche des Metalles gelegen ist. Bei Porenflächen über 0·01 cm^2/cm^2 verhält sich das Chrom aktiv, d. h. es geht in Säuren unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. Die Aktivierung des passiven Chroms beruht darin, daß die Poren der an der Luft gebildeten Chromoxydschicht aufgeweitet werden, und zwar ist der Betrag der Aufweitung ein verhältnismäßig geringer. Hieraus wird die Tatsache verständlich, daß das Potential des aktiven Chroms, wie schon früher festgestellt wurde, vom p_H der Lösung abhängt. Man mißt auch beim aktiven Chrom ein durch Deckschichtenpolarisation entstelltes Eigenpotential, welches vom Deckschichtenpotential mit abhängt, so daß bei der großen Abhängigkeit des Deckschichtenpotentials vom p_H die Abhängigkeit des gemessenen aktiven Chrompotentials vom p_H leicht verständlich ist.

Zusammenfassung.

Für das anodische Verhalten von Chrom in Salzsäure oder Schwefelsäure hat sich folgendes ergeben.

1. Chrom ist unter allen Umständen weitgehend mit einer Oxydschicht bedeckt. Bei der Aktivierung durch kathodische Beladung oder Selbstaktivierung in Salzsäure steigt die freiliegende Metalloberfläche auf etwa 0·03 cm^2 pro Quadratzentimeter Oberfläche; beim passiven Chrom beträgt diese Fläche ungefähr

10^{-3} cm^2/cm^2, welche bei anodischer Passivierung oder auch bei Selbstpassivierung auf ca. 10^{-4} cm^2/cm^2 zurückgeht.

2. Aktiviertes Chrom geht immer 2-wertig in Lösung, 2-wertig geht auch passives Chrom bis zu einem Anodenpotential von 0·5 Volt in Lösung, zwischen 0·5 und 1·0 Volt geht es gemischt 2- und 3-wertig, über 1·2 Volt 3- und 6-wertig in Lösung. Oberhalb 2 Volt tritt als weiterer Anodenvorgang die Entwicklung von Sauerstoff an der Oxydschicht ein. Dieses Verhalten ist völlig im Einklang mit der Porentheorie der anodischen Passivität, nach welcher ein höherwertiges Inlösunggehen erfolgt, wenn eine Deckschichtenpolarisation $i \cdot w_p$ über dem reversiblen Potential des Inlösunggehens der betreffenden Wertigkeitsstufe vorhanden ist.

3. Aus dem Verhalten des aktiven Chroms in Schwefelsäure bei niedrigen Potentialen geht hervor, daß die einzelnen Poren nicht gleichmäßig ausgebildet sind, sondern statistisch um Werte in der Größenordnung von etwa $40 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser schwanken. Da in größeren Poren die Stromdichte größer wird, erklärt sich die Tatsache, daß das Chrom zwischen 0·5 und 0·8 Volt Anodenpotential mit gemischter Wertigkeit in Lösung geht, sehr gut.

Die Versuche geben also eine Bestätigung der Theorie von J. W. Müller über die chemische Passivität, wonach das höherwertige Inlösunggehen eines Metalles auf eine Änderung der Eigenschaften des Metalles bei hohen Stromdichten beruht.

Über die Ultraviolettabsorption und Orientierungspolarisation der binären Systeme: Aceton-Benzol und Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff

(11. Mitteilung über die U.-V.-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische)

Von

M. Pestemer und O. Fruhwirth

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 3. 1937)

Die Orientierungspolarisationskurven der beiden Systeme weisen auf starke Quadrupolassoziation der polaren Komponenten hin, die bei steigender Verdünnung stetig abnimmt. Infolge dieser Assoziationsverhältnisse weisen beide Systeme deutliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz auf.

In der 4., 5., 6. und 8. Mitteilung[1] über die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische wurden Systeme mit einer polaren, meist assoziierten und einer nicht polaren Komponente untersucht und in allen Fällen Abweichungen von der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes gefunden. In der 4. und 5. Mitteilung[1] hat der eine von uns am System Aceton-Hexan aufgezeigt, daß man in grober Annäherung den Verlauf des maximalen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische berechnen kann unter Kenntnis des Assoziationsgrades der polaren absorbierenden Komponente. Der Assoziationsgrad wurde damals aus den Orientierungspolarisationsmessungen von K. L. Wolf[2] entnommen und ist ausschließlich unter Annahme von Dipolassoziation abgeleitet, und zwar unter der speziellen Grenzannahme, daß ausschließlich Assoziation zu Quadrupol-Zweier-Komplexen erfolgt. Analoge Extinktionsmessun-

[1] 4. Mitt.: M. Pestemer, teilweise exp. mit R. Helling, Z. Elektrochem. **40** (1934) 493. — 5. Mitt.: M. Pestemer, Mh. Chem. **65** (1934) 1, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 353. — 6. Mitt.: M. Pestemer und G. Schmidt, Mh. Chem. **65** (1935) 245 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 597. — 8. Mitt.: M. Pestemer und B. Litschauer, Mh. Chem. **65** (1935) 252, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 604.

[2] K. L. Wolf, Z. physik. Chem. B **2** (1929) 39.

gen wurden dann auch am System Aceton-Benzol in der 8. Mitteilung[1] durchgeführt und wiederum konnte der Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische in erster Näherung berechnet werden, jedoch mit Abweichungen die gerade an der Fehlergrenze der Meßmethode lagen. Zu deren Aufklärung war es für uns von Interesse, die Orientierungspolarisations-Messungen mit möglichst großer Genauigkeit zu wiederholen. Aus den im experimentellen Teil wiedergegebenen Werten für die Orientierungs-Polarisation des Acetons in den verschiedenen Gemischen, die in Fig. 1 in Abhängigkeit von der

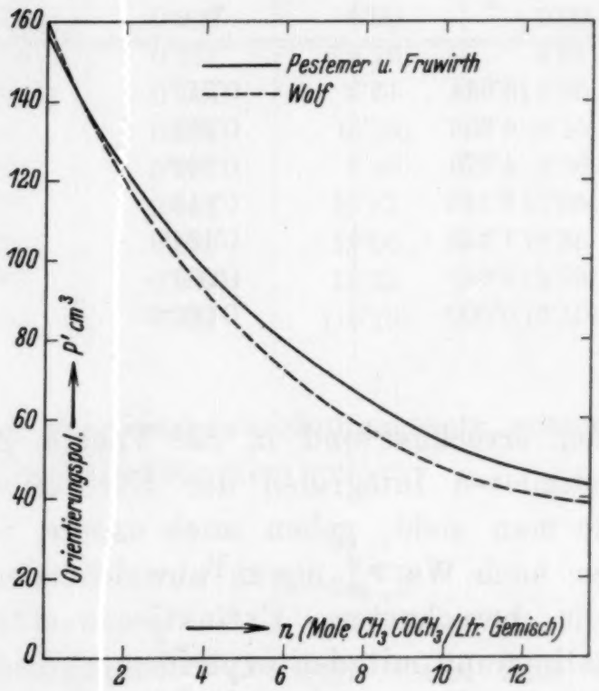


Fig. 1.

Konzentration dargestellt ist, wurde der Assoziationsgrad α als das Verhältnis der Zahl der zu assoziierten Komplexen zusammentretenden Moleküle zur Zahl der Moleküle vor der Assoziation nach der Formel

$$\alpha = \frac{P'_0 - P'_n}{P'_0} = 1 - \frac{P'_n}{P'_0} \qquad (1)$$

berechnet, in der P'_n die Orientierungspolarisation von Aceton in einem Gemisch mit n Molen Aceton im Liter, P'_0 den für unendliche Verdünnung, also 0 Mole Aceton/Ltr. extrapolierten Wert derselben bedeuten. In Tabelle 1 sind zur jeweiligen Konzentration n der untersuchten Gemische die so berechneten Assoziationsgrade angegeben. In der Tabelle 2 sind für die in der 8. Mit-

teilung[1] untersuchten Gemische aus den Werten der Tabelle 1 die Assoziationsgrade α interpoliert und den aus Polarisationsmessungen von WOLF ermittelten gegenübergestellt. In gleicher Weise wie in der 8. Mitteilung wurden dann mit Hilfe dieser α-Werte die Integrale der Extinktionskoeffizienten $\int_{3200}^{3600} \varepsilon \, d\nu'$, die den Flächeninhalt der dem Aceton zugehörigen Teile der Absorptions-

Tabelle 1.

Gem. Nr.	n	α	K
0	13·644	0·711	0·312
1	6·656	0·525	0·175
2	4·276	0·398	0·134
3	3·146	0·318	0·108
4	1·145	0·134	0·077
5	0·649	0·081	0·075
6	0·000	0·000	0·000

kurven darstellen, errechnet und in der Tabelle 2 mit den experimentell bestimmten Integralen der Extinktionskoeffizienten verglichen. Wie man sieht, geben auch unsere, mit den neuen, von den Werten nach WOLF[2] etwas abweichenden Werten der Assoziationsgrade berechneten Extinktionskoeffizienten keine bessere Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Als Ursache für diese Abweichungen muß man annehmen, daß die vereinfachte Annahme einer reinen Dipolassoziation den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Daß auch Assoziation durch Induktions- und Dispersionskräfte Abweichungen vom BEERschen Gesetz bewirken kann, hat die Messung an dem System Benzol-Heptan, in dem beide Komponenten momentlos sind, in der 10. Mitteilung[3] dieser Reihe gezeigt. Daß jedenfalls die besondere Annahme einer Assoziation zu Zweier-Quadrupolen allein in diesem System zur Beschreibung der Assoziationsverhältnisse nicht ausreicht, läßt sich durch Untersuchung der Assoziationsverhältnisse in diesem System bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes aufzeigen.

---

[3] M. PESTEMER und T. LANGER, Mh. Chem. **70** (1937) 20, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 20.

Würde nämlich die Assoziation der Acetonmoleküle untereinander durch reine Dipolassoziation und ohne jede Störung durch die Benzolmoleküle erfolgen, so müßte auf die Konzentrationen der assoziierten Moleküle $n_{2,0}$ und die der nichtassoziierten $(n-2n_{2,0})$ das Massenwirkungsgesetz anwendbar sein. Bei Zweierassoziationen müßte also gelten:

Tabelle 2.

n	α nach		ber. nach $\int_{3200}^{3600} \varepsilon d\nu'$		exp. nach Pestemer u. Litschauer
	Wolf	Pestemer u. Frühwirth	Wolf	Pestemer u. Frühwirth	
0·000	0·000	0·000	0·00	0·00	0·00
2·329	0·309	0·247	4·76	4·81	4·22
3·539	0·405	0·344	6·61	6·65	6·37
4·797	0·487	0·431	(8·15)	(8·15)	8·15
6·136	0·553	0·502	9·46	9·68	9·94
7·503	0·618	0·556	10·87	11·05	11·69
8·906	0·665	0·599	12·06	12·38	13·46
10·414	0·706	0·639	13·32	13·69	14·42
13·557	0·750	0·711	(16·10)	(16·10)	16·10

$$K = \frac{n_{2,0}}{(n-2n_{2,0})^2}. \tag{2}$$

Da nach obigem $\frac{2n_{2,0}}{n} = \alpha$ gilt, kann man auch schreiben:

$$K = \frac{\alpha}{2n(1-\alpha)^2}. \tag{3}$$

Unter Berechnung des Wertes nach Formel (1) ermittelten wir für die Gleichgewichtskonstante K die in Tabelle 1 eingetragenen Werte. Diese sind durchaus nicht konstant, sondern steigen mit der Konzentration von Aceton an. Es dürfte also bei den verdünnteren Gemischen eine Solvatation, d. h. eine Assoziation der Acetonmoleküle auch mit Benzolmolekülen stattfinden und die Bildung von Zweier-Aceton-Quadrupolen merklich hindern oder es bilden sich, wenn auch in untergeordnetem Maße, neben den Quadrupol-Komplexen auch kettenförmige Assoziationsgebilde, mit höherer Orientierungspolarisation, die dann bei Berechnung nach Formel (1) eine geringere Assoziation als die tatsächliche vortäuschen.

Eine gleichsinnige, jedoch steilere Abnahme der Orientierungs-Polarisation mit steigender Konzentration der polaren Komponente wie beim System Aceton-Benzol findet sich nach den Messungen von WILLIAMS[4] und PIEKARA[5] beim System Nitrobenzol-Hexan, bei dem also ähnliche Assoziationsverhältnisse, nur stärker ausgeprägt vorliegen dürften. Die Orientierungspolarisation fällt bei steigender Konzentration des polaren Stoffes stetig ab, es

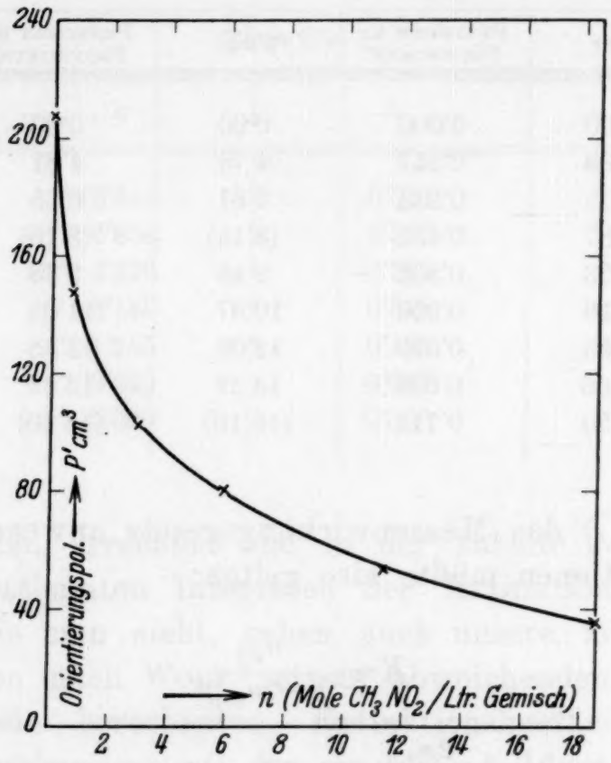


Fig. 2.

bilden sich also überwiegend Polypole. Der bedeutend steilere Verlauf ist auf das höhere Moment der Nitrobenzol-Einzelmoleküle und den höheren Assoziationsgrad des reinen Nitrobenzols einerseits, auf stärkere Solvatation oder vielleicht auf Bildung von Dreierkomplexen anderseits zurückzuführen.

Nun ist das Nitrobenzol infolge seiner hohen Extinktion für Extinktionsmessungen im unverdünnten Zustand recht unzugänglich, weshalb wir das System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff zur Untersuchung heranzogen. Wir hätten als zweite Komponente gerne das optisch indifferente Hexan genommen; mit diesem erwies sich Nitromethan jedoch nur beschränkt mischbar. Die Ab-

[4] J. W. WILLIAMS und E. F. OGG, J. Am. chem. Soc. **50** (1928) 94.
[5] A. PIEKARA, Bull. Acad. Polon. Sc. et Lettr. A **1933**, 305.

hängigkeit der Orientierungspolarisation des Nitromethans von seiner Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff ist in Fig. 2 wiedergegeben. Sie zeigt einen durchaus ähnlichen Verlauf, wie die des Nitrobenzols und ist bedeutend steiler, als die Acetonkurve. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Assoziationsverhältnisse in der oben geschilderten Art ergab sich auch hier eine Abweichung der theoretisch berechenbaren von der experi-

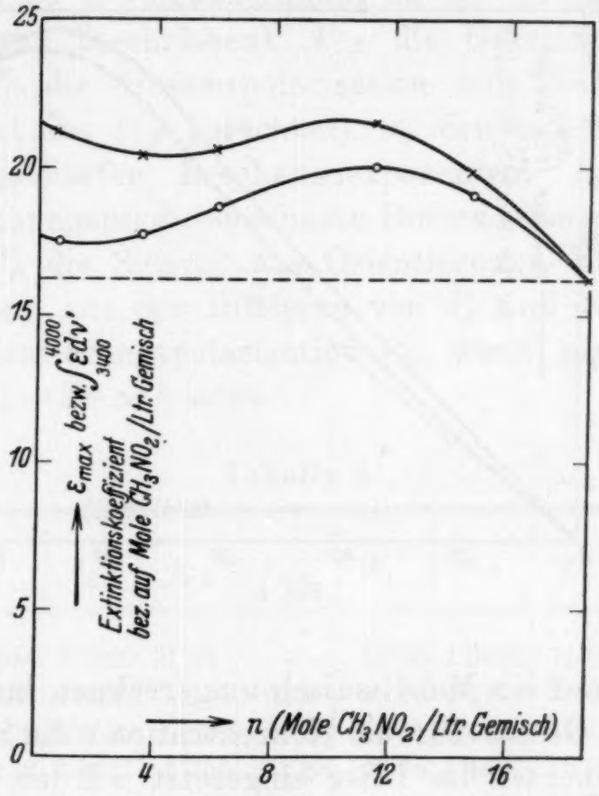


Fig. 3.

mentellen Kurve, so daß auch in diesem System neben Quadrupolassoziation der Nitromethanmoleküle, die im wesentlichen den Verlauf der Kurve bestimmt, noch Solvatationserscheinungen zwischen Nitromethan- und Tetrachlorkohlenstoffmolekülen infolge der starken Induktionskräfte jener, sowie vielleicht auch geringe Kettenassoziation der Nitromethanmoleküle anzunehmen sind.

Fig. 3 gibt als Ergebnisse der U.-V.-Absorptionsmessungen die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum des Nitromethans bei $\nu' = 3630\ mm^{-1}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische wieder. Der Extinktionskoeffizient ε wurde so gerechnet, daß in das LAMBERT-BEERsche Gesetz

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

für die Konzentration c der Wert n, also Mole Nitromethan im Liter eingesetzt wurden. Bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes müßte der horizontalen strichlierten Kurve entsprechend der Extinktionskoeffizient konstant bleiben. Die Werte für das Flächenintegral der Absorptionsbande, die einen konformen Vorlauf aufweisen, sind mit o eingezeichnet. Um das BEERsche Gesetz als Ausdruck für die Mischungsregel darzustellen, wurden die Extinktions-

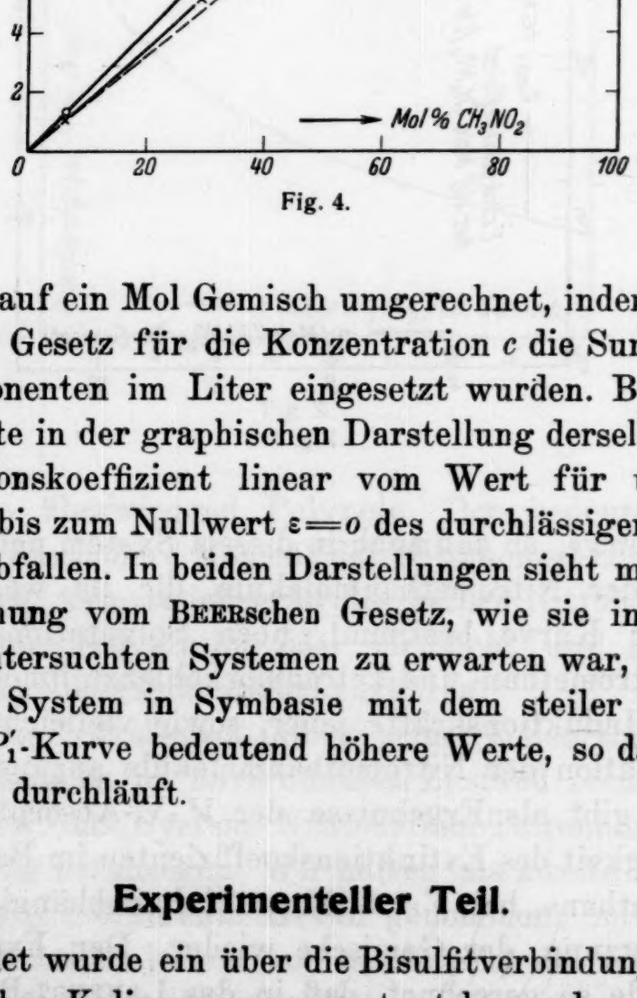


Fig. 4.

koeffizienten auf ein Mol Gemisch umgerechnet, indem in das LAMBERT-BEERsche Gesetz für die Konzentration c die Summe der Mole beider Komponenten im Liter eingesetzt wurden. Bei Gültigkeit desselben sollte in der graphischen Darstellung derselben in Fig. 4 der Extinktionskoeffizient linear vom Wert für unverdünntes Nitromethan bis zum Nullwert $\varepsilon = o$ des durchlässigen Tetrachlorkohlenstoffs abfallen. In beiden Darstellungen sieht man eine deutliche Abweichung vom BEERschen Gesetz, wie sie in Analogie zu den bisher untersuchten Systemen zu erwarten war, nur erreicht sie in diesem System in Symbasie mit dem steiler ansteigenden Verlauf der P_1'-Kurve bedeutend höhere Werte, so daß die Kurve ein Maximum durchläuft.

Experimenteller Teil.

Verwendet wurde ein über die Bisulfitverbindung gereinigtes Aceton, das über Kaliumpermanganat stehen gelassen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert wurde und ein Benzol

von bestimmtem Brechungsexponenten, das über Natrium abdestilliert wurde.

In der Tabelle 3 sind die Meßergebnisse am System Aceton-Benzol und die aus ihnen abgeleiteten Zahlen zusammengestellt, und zwar bedeutet: Nr. die Gemischnummer, Mol.% die Molprozente Aceton, n die Mole Aceton je Liter Gemisch, $d_{1,2}$ die gemessene Gemischdichte bei 20° C, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 4° C, $\varepsilon_{1,2}$ die gemessene Dielektrizitätskonstante des Gemisches bei 20° C (Meßanordnung in der Arbeit von KREMANN und FRUHWIRTH[6] beschrieben), $P_{1,2}$ die Gesamtpolarisation des Gemisches, P_1 die Gesamtpolarisation von Aceton (nach der Mischungsregel aus $P_{1,2}$ berechnet), n_∞ den auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsexponenten, P_1'' die aus n_∞ nach der Mischungsregel berechnete Deformationspolarisation für Aceton, $P'+P_A''$ die Summe aus Orientierungs- und Atompolarisation, erhalten aus der Differenz von P_1 und P_1'', und endlich die reine Orientierungspolarisation P_1', wenn man nach FUCHS und WOLF[7] $P_A''=2{\cdot}8\ cm^3$ setzt.

Tabelle 3.

Nr.	Mol %	n	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_1	n_∞	P_1''	$P_1'+P_A''$	P_1'
0	100·00	13·644	0·7920	21·47	—	63·93	1·3480	15·69	48·24	45·44
1	53·43	6·656	0·8397	11·151	61·96	92·96	1·4156	15·63	77·34	74·54
2	35·53	4·276	0·8529	7·860	57·87	113·01	1·4228	15·65	97·36	94·56
3	26·59	3·146	0·8617	5·755	51·88	125·46	1·4460	15·69	109·77	106·97
4	9·99	1·145	0·8729	3·467	39·36	154·47	1·4630	15·79	138·68	135·88
5	5·69	0·649	0·8753	2·934	34·45	163·81	1·4753	15·83	146·98	144·18
6	0·00	0·000	0·8790	2·280	26·58	—	1·4761	(25·08)	(1·50)	—

Durch graphische Extrapolation der Orie tierungspolarisation auf die Konzentration null, wurde ein Wert von $157{\cdot}0\ cm^3$ erhalten, der nach der DEBYEschen Formel zu einen elektrischen Moment von $2{\cdot}73\cdot10^{-18}$ e. s. E. *cm* führt, welcher Wert mit dem Mittelwert von acht Momentmessungen verschiedener Arbeiten[7] vollkommen übereinstimmt. Die Orientierungspolarisationskurve

[6] R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, Mh. Chem. **69** (1936) 319, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 925.

[7] O. FUCHS und K. L WOLF, Hand- u. Jb. d. chem. Physik. Bd. 6/I „Dielektrische Polarisation", Leipzig (1935) 263, bzw. Dipolmomentstabelle.

weicht dagegen von der von WOLF[2] angegeben, wie aus Fig. 1, in welcher die Kurve von WOLF strichliert gezeichnet ist, hervorgeht, etwas ab, am stärksten beim Wert für reines Aceton (bei WOLF 39·7), was aber durch eine verschiedene Meßtemperatur zu erklären wäre.

Zu den Messungen am System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff wurde das Nitromethan nach der Vorschrift der Organic Syntheses[8] aus Chloressigsäure und Natriumnitrit hergestellt, über Calciumchlorid getrocknet, destilliert und zuletzt über Phosphorpentoxyd fraktioniert, der Tetrachlorkohlenstoff von MERCK, reinst, schwefelfrei, mit alkoholischer Lauge gekocht, destilliert, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und zweimal fraktioniert.

Die dielektrischen Messungen an diesem System lieferten die in Tabelle 4 zusammengefaßten Resultate. Die Bedeutungen der Zahlen sind die gleichen, wie in der vorigen Tabelle, nur statt auf Aceton, auf Nitromethan zu beziehen.

Tabelle 4.

Nr.	Mol %	n	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	$P_{1,2}$	P_1	n_∞	P_1''	$P_1'+P_A''$	P'
1	100·00	18·643	1·1378	39·381	49·75	49·75	1·3683	12·08	37·67	35·67
2	73·69	11·366	1·3147	20·740	57·04	67·35	1·3954	12·05	55·30	53·30
3	46·01	5·982	1·4449	10·347	58·23	93·93	1·4173	11·86	82·07	80·07
4	29·14	3·468	1·5069	6·485	54·40	118·18	1·4328	12·42	104·36	102·36
5	6·17	0·658	1·5786	2·912	36·52	163·57	1·4458	13·89	149·68	147·68
6	0·00	0·000	1·5945	2·237	28·16	—	1·4463	(25·74)	(2·42)	—

Der Wert für P_0' wurde aus dem Mittelwert von sechs Momentangaben verschiedener Arbeiten aus der Zusammenstellung von FUCHS und WOLF[7] ($\mu = 3{\cdot}40$) zu 208 cm^3 berechnet.

Die gemessenen Absorptionskurven sind in der Abbildung 5 wiedergegeben, der Extinktionskoeffizient bezieht sich auf die Mole Gemisch im Liter. Die Lage des Bandenmaximums in Bezug auf die Wellenzahl ändert sich bei den verschiedenen Gemischen nicht innerhalb der Fehlergrenze.

Die Messung der U. V.-Absorption im System Nitromethan-Tetrachlorkohlenstoff wurde derart durchgeführt, daß zu den

[8] Organ. Synth. **3** (1923) 83.

Gemischen aus beiden Komponenten jeweils in den Vergleichslichtstrom ein Gemisch eingeschaltet wurde, in dem das im Meßgemisch vorhandene Nitromethan durch ein gleich großes Volumen Hexan ersetzt wurde, so daß die Volumkonzentration an Tetrachlorkohlenstoff in beiden die gleiche war. Auf diese Weise wurde einerseits die geringe Absorption des Tetrachlorkohlenstoffs kom-

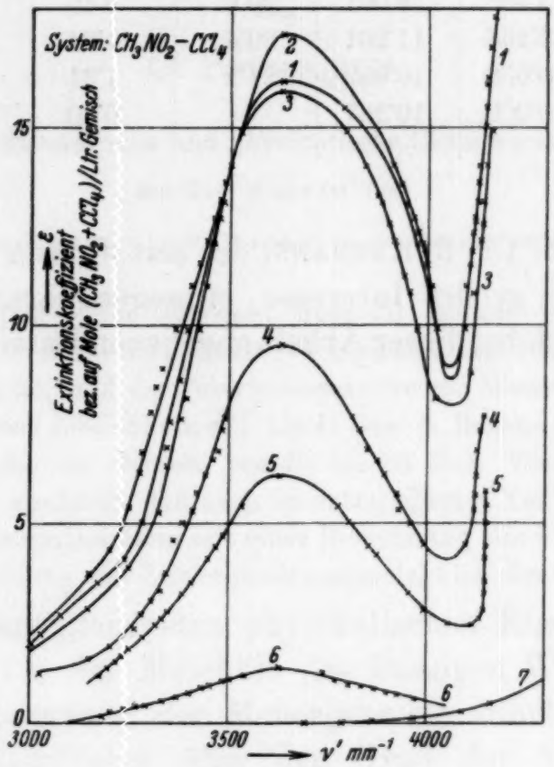


Fig. 5.

pensiert, anderseits der Brechungsexponent von Gemisch und entgegenschalteter Flüssigkeit (sonst Lösungsmittel) bei jeder Messung gleich groß gehalten.

Das Nitromethan ist photochemisch sehr empfindlich und änderte während der Belichtung bei den Aufnahmen bereits nach kurzer Zeit seine Absorption, so daß wir, um richtige Kurven zu erhalten, für jede einzelne Belichtung die Küvetten mit frischer Lösung füllen mußten.

Es sind in Tabelle 5 die Werte der maximalen Extinktionskoeffizienten bei $\nu' = 3630\ mm^{-1}$ und die Fläche der Absorptionsbande zwischen den Wellenzahlen 3400 und 4000 mm^{-1} für die einzelnen Gemische, wie sie zur Konstruktion der Fig. 3 und 4 dienen, eingetragen, und zwar jeweils bezogen auf die Konzentration $c_{(a+b)}$, der Mole beider Komponenten je Liter, sowie auf die Nitromethankonzentration c_a allein.

Tabelle 5.

Nr.	Mol %	c_a	$c_{(a+b)}$	$\varepsilon_{max\,(a)}$	$\varepsilon_{max\,(a+b)}$	$\int_{3400}^{4000} \varepsilon\, d\nu'_{(a+b)}$	$\int_{3400}^{4000} \varepsilon\, d\nu'_{(a)}$
1	100·00	18·643	18·643	16·15	16·15	16·15	16·15
2	86·86	14·653	16·870	19·9	17·30	16·50	19·0
3	73·69	11·366	15·424	21·5	15·85	14·74	20·0
4	46·01	5·982	13·001	20·6	9·46	8·56	18·6
5	29·14	3·468	11·901	20·4	5·94	5·17	17·7
6	6·17	0·658	10·659	21·2	1·31	1·08	17·5
7	0·00	0·000	10·367	—	0·00	0·07	—

Herrn Prof. Dr. R. KREMANN, der seit Jahren der Erforschung binärer Systeme großes Interesse entgegengebracht hat, danken wir für seine auch bei dieser Arbeit gegebenen Ratschläge herzlichst.

Versuche zur Deutung der Assoziation des Wassers auf Grund dielektrischer Polarisationsmessungen

Von

O. Fruhwirth

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie an der Universität Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 3. 1937)

Nach Wiedergabe einer Übersicht über die mittels verschiedener Eigenschaften ermittelten Assoziationsfaktoren wird gezeigt, daß Hexamethylentetramin praktisch momentlos ist, und die Polarisationskurve von Wasser in Hexamethylentetramin bis zu dessen Löslichkeit, d. i. bis 41 Gew. % Hexamethylentetramin bzw. 49 Gew. % Wasser, also im Gebiete von 38 bis 56 Mole Wassergemisch i. Liter ermittelt. Wenn man annimmt, daß auch im extrapolierten Teil die Kurve monoton verläuft, wäre in Übereinstimmung mit einer Berechnung von van Laar der Schluß auf überwiegende Bildung von Zweierquadrupolmolekülen des Wassers zu ziehen.

Die allerverschiedensten physikalischen Eigenschaften deuten auf Assoziation der Moleküle des flüssigen Wassers hin. Die quantitative Auswertung der Meßergebnisse führt aber zu derlei verschiedenen Resultaten über den Grad der Assoziation, daß ihnen kein entscheidendes Gewicht zukommt.

Davon abgesehen, daß der theoretische Zusammenhang zwischen den abnormalen Werten der betreffenden Eigenschaften, welche eben auf Assoziation schließen lassen, mit der Verminderung der Molekülzahl nicht einwandfrei festgestellt ist, muß bedacht werden, daß die Verminderung der Molekülzahl infolge von Assoziation selten durch Zusammenlagerung zu einer einheitlichen, definierten Art von Komplexen aus einer bestimmten Zahl von Molekülen erfolgt, sondern daß höchstwahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Komplexen mit verschiedener Molekülzahl vorliegen dürfte.

Als Maßzahlen für die Assoziation werden vielfach *Assoziationsfaktoren x*, dem Verhältnis der Eigenschaftswerte des assoziierten und des entassoziierten Stoffes entsprechend, angegeben. Aus ihnen läßt sich eine quantitative Aussage über die Assoziationsverhältnisse schon auch deshalb schwer machen und ist selten möglich, weil in dem Wert des Assoziationsfaktors einer-

seits die Zahl der überhaupt assoziierten Moleküle, andererseits aber die Zähligkeit (darunter wollen wir die Anzahl der Moleküle verstehen, die sich zu einem Assoziationskomplex zusammengelagert haben) enthalten ist, und außerdem das Verhältnis verschiedener Eigenschaften für nichtassoziierte und assoziierte Stoffe ein verschiedenes ist.

Man kann auch den *Assoziationsgrad* α, das Verhältnis der Anzahl der assoziierten Moleküle zu der Anzahl der Moleküle vor der Assoziation definieren.

Auch der Wert von α kann zu quantitativen Berechnungen *nur dann* Verwendung finden, wenn die Assoziation überwiegend nur zu *einer Art* von Komplexen bestimmter Zähligkeit, also etwa zu Zweierquadrupolmolekülen erfolgt, wie man das bei den Ketonen auf Grund der Polarisationskurven mit unpolaren Lösungsmitteln annimmt. In solchen Fällen ist der Assoziationsfaktor durch das Verhältnis der Polarisation des assoziierten Stoffes bei unendlicher Verdünnung P'_0 (oder im gasförmigen Zustande) und in reinem unverdünnten Zustand P'_∞

$$\text{durch} \quad x = \frac{P'_0}{P'_\infty}$$

gegeben und der Assoziationsgrad

$$\alpha = \frac{x-1}{x} = 1 - \frac{P'_\infty}{P'_0}.$$

Aus der Orientierungspolarisation für flüssiges Wasser bei 20° C, $P' = 13{\cdot}7$ und für Wasserdampf, entsprechend vollständiger Entassoziation $P' = 71{\cdot}2$ ergäbe sich so ein Assoziationsgrad von 0·81, und ein Assoziationsfaktor von 5·20, wobei es zunächst fraglich ist, ob bei Wasser die Grundlagen einer solchen Berechnung zutreffen.

Ich lasse nun die, aus einer Auswahl von physikalischen Eigenschaften sich ergebenden Assoziationsfaktoren x für Wasser folgen.

Eigenschaft.	Assoziationsfaktor x
1. Aus dem gemessenen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie: k; aus $x = \left(\frac{2{\cdot}12}{k}\right)^{3/2}$ ergibt sich nach RAMSAY und SHIELDS[1] ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von x:	3·6

[1] W. RAMSAY und J. SHIELDS, Z. physik. Chem. 12 (1893) 464.

	Assoziationsfaktor x
dasselbe, aber mit Temperaturkorrektion	
bei 20° C	1·64
„ 60° C	1·52
„ 100° C	1·41
„ 140° C	1·29

2. Aus dem gemessenen molekularen Kovolumen Φ' ist

$$x = 1 + \frac{(\Phi - \Phi')\,2}{\Phi} = 1 + \frac{25{\cdot}9 - \Phi'}{12{\cdot}95}$$

(Φ ist für nicht assoziierte Stoffe konstant und gleich 25·9); daraus ergibt sich x nach TRAUBE[2] bei 20° C 3·2

3. Bei Berechnung von $\Phi = v_s - b_s = 0{\cdot}147\, b_k$ für nicht assoziierte Stoffe und aus dem gemessenen Wert Φ' für assoziierte Stoffe aus $\Phi = v_s - b_s = R\,T_s / B_s$ (v_s ... Molvolumen, b_s ... VAN DER WAALSsche Konstante, B ... Binnendruck beim Siedepunkt T_s und b_k ... VAN DER WAALSsche Konstante b beim kritischen Punkt) ergibt sich nach F. SCHUSTER[3] der Assoziationsfaktor bei Zugrundelegung obiger Formel unter der Annahme, daß x bei der kritischen Temperatur gleich 1 ist, beim Siedepunkt 2·33

4. Aus der Beziehung zwischen dem absoluten Siedepunkt und der Anzahl n der Atome im Molekül und der Dichte bei 0° $n = \left(\frac{T_s}{100\, d_0}\right)^2 = 14$, gegenüber dem Normalwert 3 für Wasser nach LONGINESCU[4] 4·7

5. Aus dem Verhältnis der absoluten Temperaturen $T = 329°$ C für eine Fluididät $\varphi = 200$ und der bei nicht assoziierten Stoffen additiv berechneten Temperatur $T = 143$ nach BINGHAM und HARRISON[5]. 2·3

6. Aus der Abweichung des konstanten Verhältnisses $\frac{b_k}{b_s} = 1{\cdot}12$ der VAN DER WAALSschen Konstanten beim kritischen Punkt und bei der Siedetemperatur T_s für normale Stoffe und den korrespondierenden Werten für assoziierte Stoffe, wie Wasser mit 1·4 nach WALDEN[6] 1·3

7. Aus der Abweichung vom konstanten Verhältnis der VAN DER WAALSschen Konstanten $\frac{a_k}{a_s} = \frac{a_k}{424 \cdot v \cdot T_s} = 1{\cdot}25$,

---

[2] J. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 273.
[3] F. SCHUSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 2183.
[4] G. LONGINESCU, J. chim. physique **1** (1903) 289.
[5] E. C. BINGHAM und J. P. HARRISON, Z. physik. Chem. **66** (1909) 1.
[6] P. WALDEN, Z. physik. Chem. **66** (1908) 385.

Assoziationsfaktor x

bei der kritischen und der Siedetemperatur (v . . . Molvolumen) für normale von dem für assoziierte Stoffe (bei Wasser gleich 2) nach WALDEN[6] 1·6

8. Aus der Abweichung des für nicht assoziierte Stoffe konstanten Quotienten aus der molekularen Kohäsion (beim Siedepunkt, bzw. Schmelzpunkt) und der absoluten Siedetemperatur T_s bzw. der absoluten Schmelztemperatur T_e

$$\frac{(Ma_s)^2}{T_s}=1{\cdot}16; \quad \text{bzw.} \quad \frac{(Ma_e)^2}{T_e}=3{\cdot}65$$

von den entsprechenden Werten für assoziierte Stoffe (bei Wasser $K=0{\cdot}59$ bzw. $1{\cdot}02$) nach WALDEN[7] 2·0

bzw.[8] 3·0

9. Aus dem Verhältnis des konstanten Wertes

$$c_1=\frac{b_k\,\gamma_s}{T_s}\cdot 10^5=31{\cdot}1 \quad \text{bzw.} \quad c_2=\frac{a_k\,\gamma_s}{T_s^2}\cdot 10^6=6{\cdot}1$$

(γ_s . . . Oberflächenspannung bei T_s) bei nicht assoziierten Stoffen und den bezüglichen Werten für assoziierte Stoffe (bei Wasser $c_1'=21{\cdot}0$, $c_2'=4{\cdot}2$) ergibt sich nach SCHUSTER[9] 1·48

bzw. 1·45

10. Aus dem Verhältnis des konstanten Wertes

$$\frac{M\lambda_e}{T_e}=13{\cdot}5$$

(λ_e . . . Schmelzwärme) für normale und k_e für assoziierte Stoffe $\frac{13{\cdot}5}{k_e}$ nach WALDEN[7] 2·57

Auf eine Assoziation des Wassers deuten auch Messungen des Ramaneffektes von MAGAT[10]. Die Frequenzen von 125 bis 225 cm^{-1} werden zwischenmolekularen Schwingungen eines Komplexes aus zwei oder mehreren Molekülen zugeordnet. Auf ähnliche Weise werden auch die übrigen, durch die drei Grundschwingungen allein nicht erklärbaren Banden im Raman- und Ultrarotspektrum gedeutet.

BERNAL und FOWLER[11] finden aus Röntgeninterferenzmessungen für Wasser von 4—200° C eine quarzähnliche Anordnung der Moleküle mit der Koordinationszahl 4.

---

[7] P. WALDEN, Z. Elektrochem. **14** (1908) 713.

[8] P. WALDEN, Z. physik. Chem. **65** (1908) 129.

[9] F. SCHUSTER, Z. Elektrochem. **32** (1926) 46.

[10] M. MAGAT, J. Physique Radium (7) **5** (1934) 347 (Centralblattreferat von A. DADIER).

[11] J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. chem. Physics. **1** (1933) 515.

Es ist klar, daß sich sowohl x wie α mit der Temperatur ändern, u. zw. mit steigender Temperatur abnehmen. Aus dieser Temperaturabhängigkeit des Assoziationsfaktors berechnete VAN LAAR[12] unter Zugrundelegung der experimentellen Ergebnisse von RAMSAY und SHIELDS[1] die Dissoziationswärme der Molekülkomplexe des Wassers und schloß auf Bildung von vornehmlich Zweiermolekülen. Die große Verschiedenheit der Werte, welche aus den aufgezählten Eigenschaften für Assoziationsfaktoren abgeleitet wurden, verschwindet auch nicht beim Vergleich bei gleichen Temperaturen entsprechenden Werten. Zur Erklärung dürfen wir annehmen, daß die verschiedenen Eigenschaften verschieden stark ansprechen auf Komplexe, die durch (von einem Dipol ausgehende) Richtkräfte oder neben diesen wirkende Dispersionskräfte bzw. Induktionskräfte gebildet werden. Da bei nicht zu hoher Temperatur in polaren Stoffen die Richtkräfte vorherschend wirksam sein dürften, werden Eigenschaften, welche auf diese Kräfte vornehmlich ansprechen, zu Assoziationsfaktoren, bzw. -graden führen, die am ehesten die wirklichen Verhältnisse erfassen, also zu maximalen Werten von x, bzw. α führen. Aus diesem Grunde dürfte wahrscheinlich bei Wasser der aus den Messungen der Orientierungspolarisation ermittelte Assoziationsfaktor bzw. -grad den größten Wert haben. Wir wollen daher bei Wasser, wenn es sich wie in dieser Arbeit um Polarisationsmessungen handelt, unter Assoziation immer nur reine Dipolassoziation verstehen.

Die Orientierungspolarisation ist von den bis jetzt bekannten Eigenschaften die einzige, welche es direkt gestattet, auf die *Art* der Assoziation Schlüsse zu ziehen. Die gegenseitige Anlagerung kann bekanntlich entweder unter Momentverminderung und damit Veringerung des Wertes der gemessenen Orientierungspolarisation bei der sogenannten „Polypolassoziation" oder unter Momentvergrößerung, d. i. Vergrößerung des Wertes für die Orientierungspolarisation bei der Assoziation zu „Molekülketten" erfolgen.

Welche dieser beiden Komplexarten in einer Flüssigkeit überwiegt, kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation P_1' des zu untersuchenden assoziierten polaren Stoffes in binären Gemischen mit einer unpolaren Komponente abgeleitet werden. Nimmt P_1' mit steigender Verdünnung des assoziierten Stoffes monoton zu, so liegt im Sinne der obigen

[12] VAN LAAR, Z. physik. Chem. **31** (1899) 1.

Ausführungen ein Überwiegen von Polypolassoziation vor, während beim Abfallen der P_1'-Kurve die Moleküle vorwiegend zu Ketten assoziiert sein müssen. Der erste Fall liegt bei den allermeisten organischen Stoffen vor, während der zweite Fall des monotonen Abfalles von P_1' über das *gesamte Mischungsgebiet* nicht anzutreffen ist. Ein solcher absteigender Ast der P'-Kurve liegt nur im Gebiet der verdünnteren Gemische von Alkoholen mit unpolaren Stoffen vor, bei welchen Systemen die P_1'-Kurve von reinem Alkohol ansteigt, durch ein Maximum geht und nach dem Abfall durch ein Minimum in den verdünntesten Alkoholgemischen, um schließlich zu dem Wert für unendliche Verdünnung P_0' anzusteigen. Aus diesem Verlauf haben FUCHS und WOLF[13] geschlossen, daß in Alkoholen vornehmlich Quadrupolvierermoleküle vorliegen, die sekundär in Dreierkettenmoleküle zerfallen, deren Konzentration im Maximum überwiegt, und diese über Quadrupolzweiermoleküle schließlich in einfache Moleküle zerfallen. Aber auch bei monoton ansteigendem, auf Überwiegen von Polypolassoziation deutenden Verlauf, kann man aus dem Steilheitsgrad der P_1'-Kurven Schlüsse ziehen. So nehmen FUCHS und WOLF[13] aus der monoton ansteigenden P_1'-Kurve des Acetons vorwiegend Zweier-Quadrupolassoziation an. Bei sonstigen gleichen Bedingungen würde das Vorliegen von drei- und höherzähligen Polypolkomplexen einen steileren Kurvenverlauf bedingen. Natürlich wird tatsächlich der Steilheitsgrad außerdem auch durch den Wert des Assoziationsgrades, bzw. des Momentwertes der Einzelmoleküle sowie durch die Solvationswirkung der unpolaren Komponente bedingt. Immerhin geht aus obigen Darstellungen hervor, daß man aus dem Verlaufe der Orientierungspolarisationskurve von assoziierten Stoffen über die Art der Assoziation und annähernd wenigstens über die Zähligkeit der Komplexe Aussagen machen kann.

Es erschien von Interesse die P_1'-Kurve für Wasser in Gemischen mit einer unpolaren Komponente aufzunehmen um festzustellen, wie sich bei Wasser die Hydroxylgruppe, die in den Alkoholen die Bildung beider Arten von Assoziationsformen bewirkt, betätigt. Es stellte sich als sehr große Schwierigkeit heraus, zu Wasser als polarer assoziierter Komponente eine zweite, unpolare Komponente zu finden, die natürlich möglichst weitgehend mit Wasser mischbar sein sollte. So kam keines von

[13] O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Bd. 6/I, Dielektrische Polarisation.

den gebräuchlichen unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff usw. in Frage und nur für ein kleines Mischungsgebiet der zwar polare aber nur wenig assoziierte Äther. Bei allen diesen Stoffen ist die Bedingung für weitgehende oder vollkommene Mischbarkeit polarer (hier Wasser) und nicht polarer Stoffe (hier gesuchtes Lösungsmittel) nicht erfüllt, daß die Induktions- und Dispersionskräfte zwischen den beiden Molekülarten nicht wesentlich kleiner sind als der zwischen den Dipolmolekülen der polaren assoziierten Komponente (Wasser) wirkende Richteffekt. Dagegen scheint dies bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein im System von Wasser mit dem bei gewöhnlicher Temperatur allerdings festen Hexamethylentetramin, das nach meinen Momentmessungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel praktisch dipollos und in Wasser wenigstens bis zu 41 Gew. % Hexamethyltetramin löslich und mit ihm mischbar[14] ist. Innerhalb dieses Mischungsgebietes habe ich also die Orientierungspolarisation für vier Wasser-Hexamethylentetramin-Gemische gemessen und in der Abbildung in Abhängigkeit von den Molen Wasser je Liter Gemisch aufgetragen. Von diesen experimentell gemessenen Punkten habe ich nun den gesamten Verlauf der P_1'-Kurve von Wasser bis zu reinem Hexamethylentetramin extrapoliert unter Annahme monotonen Verlaufes[15], und zwar für die beiden im Bereich der Mög-

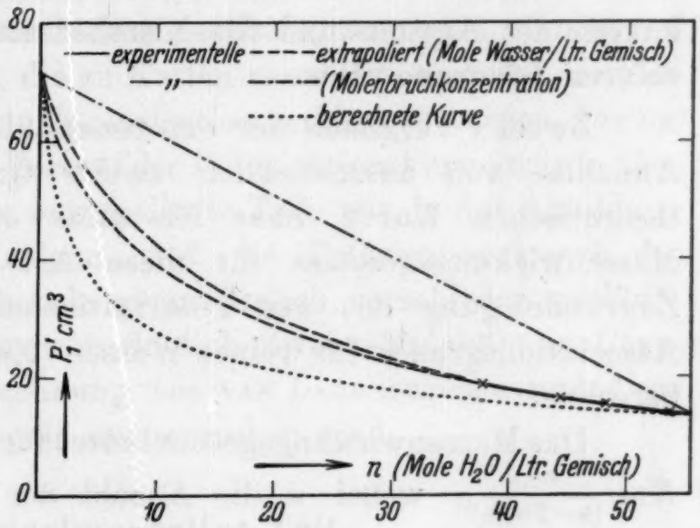


Fig. 1.

[14] Ein Arbeiten bei höherer Temperatur wäre zwecklos, da einerseits die Löslichkeit nicht wesentlich vergrößert würde, andrerseits jedoch die Dipolassoziation zurückgedrängt wäre.

[15] Ein solcher schien mir deshalb wahrscheinlich, da die Kurve im experimentell realisierten Anfangs- und Endteil so flach verläuft, wie es sonst nur bei monotonem Verlauf der Fall ist. Dagegen steigen alle bis jetzt beobachteten P'-Kurven, welche sich durch ein Maximum und Minimum auszeichnen, vom polaren Stoff aus gesehen zuerst sehr steil an (aus dieser ungewöhnlichen Steilheit wird ja die Annahme von mehr als Zweier-Komplexen abgeleitet), so daß es nicht wahrscheinlich ist, daß bei dem ausgesprochen flachen Anstieg der Kurve des Wassers eine Maximum-Minimum-Kurve resultiert.

lichkeit liegenden Grenzfälle, so daß im nichtdurchmeßbaren Gebiet die P_1'-Kurve in ein breites Band ausartet, das sich für reines Hexamethylentetramin wieder zu einem Punkt verjüngt. In Fig. 1 ist auch noch der in gleicher Weise konstruierte Verlauf der P_1'-Kurve bei der Konzentrationsangabe als Molbruch (strichpunktiert) eingetragen. Wegen des besonders großen Unterschiedes der Molekulargewichte der beiden Komponenten kommt bei diesem System der Unterschied der P_1'-Kurven bei den beiden verschiedenen Arten der Konzentrationsangabe besonders zur Geltung.

Für die weitere Diskussion lege ich nur die Kurven bezogen auf die Konzentrationsangabe in Molen im Liter zu Grunde. Diese Kurve liegt in ihrer Steilheit etwa zwischen den Polarisationskurven des Acetons und des Nitrobenzols, in Gemischen mit unpolaren Lösungsmitteln.

Zwecks Vergleich der experimentellen Kurve mit der unter Annahme von ausschließlich zweier Quadrupolen berechneten theoretischen Kurve, habe ich diese unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes für diese Art von Assoziation unter Zugrundelegung des aus Polarisationsmessungen erschlossenen Assoziationsgrades für reines Wasser (0·81) in der folgenden Art berechnet:

Das Massenwirkungsgesetz lautet für die obigen Bedingungen: $K=\frac{n_{2,0}}{(n-2n_{2,0})^2}$, wobei n die Anzahl der Mole Wasser im Liter Gemisch und $n_{2,0}$ die Anzahl der Zweiermoleküle mit dem Moment null bedeutet. Aus der Beziehung $\frac{n-2n_{2,0}}{n}=\alpha=1-\frac{P_n}{P_0'}$ erhalten wir weiter $K=\frac{\alpha}{2n(1-\alpha)^2}$ oder, wenn α durch die Polarisationen ausgedrückt wird, wobei der Index die Konzentration angibt: $K=\frac{P_0'(P_0'-P_n')}{2nP_n'^2}$. In der Fig. 1 ist die so gewonnene theoretische Kurve punktiert eingezeichnet und verläuft wesentlich steiler, als die experimentell gefundene. Daraus ergibt sich zunächst die Wahrscheinlichkeit, daß überwiegend Zweier-Quadrupole vorliegen, denn bei der Annahme von Dreiermolekülen würde die theoretische Kurve, wie aus einschlägigen Rechnungen hervorgeht, noch weit steiler verlaufen. Wenn die experimentelle Kurve noch flacher verläuft als die Kurve, die unter der Annahme von Quadrupolzweiermolekülen errechnet wurde, dürfte dies hauptsächlich auf Komplexbildung der Lösungsmittel-(Hexamethylentetramin)-Mole-

küle mit den Wassermolekülen (Solvatation), die die Komplexbildung der Wassermoleküle als solcher zurückdrängt, zurückzuführen sein. Eine solche Assoziation mit artfremden Molekülen ist wahrscheinlich durch die starke Induktionswirkung der offen liegenden Dipole der Wassermoleküle auf die ziemlich stark polarisierbaren Hexamethylentetraminmoleküle zu erklären und bewirkt eine Erhöhung der Orientierungspolarisation. Der Induktionseffekt kann sich aber noch in einer zweiten Richtung störend auswirken, indem bei der Berechnung von P_1', wie im experimentellen Teil ausgeführt, von P ein konstanter Betrag für die Deformationspolarisation nach der Mischungsregel in Abzug gebracht wird, der aber wegen des induzierten Momentes in Wirklichkeit erheblich größer als angenommen und konzentrationsabhängig sein müßte.

Andrerseits kann durch einen gewissen, wenn auch kleinen Anteil der Wassermoleküle, die zu Ketten assoziiert sind, bei der Entassoziation die Orientierungspolarisation verringert werden. Der experimentell festgestellte Verlauf der Polarisationskurve würde also, unter Annahme, daß der extrapolierte Teil, wie in der Abbildung gleichmäßig ansteigt, zeigen, daß die Polarisationskurve des Wassers von der der Alkohole grundsätzlich verschieden verläuft und daß sich im Wasser vornehmlich Zweier-Moleküle in Übereinstimmung mit der Rechnung von VAN LAAR ergeben und diese vornehmlich als Quadrupole anzusprechen sind.

Experimenteller Teil.

Die Orientierungspolarisation P' wurde aus der experimentell bestimmten Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_{1,2}$ (nach der von R. KREMANN und O. FRUHWIRTH[16] beschriebenen Methode, hier bei den Gemischen mit Wasser unter Kompensation der Leitfähigkeit), und aus der gemessenen Gemischdichte $d_{1,2}$ in der üblichen Weise berechnet: $P=\frac{\varepsilon_{1,2}-1}{\varepsilon_{1,2}+2}\frac{M_{1,2}}{d_{1,2}}$; wobei $M_{1,2}=M_1 c+M_2(1-c)$ und c der Molbruch der einen Komponente gleich $\frac{n_1}{n_1+n_2}$ ist, und n_1 und n_2 Mole je Liter Gemisch der beiden Stoffe bedeuten.

Nach der Mischungsregel wird weiter der Polarisationsanteil der polaren Komponente durch Abzug des Deformationpolarisationsanteils der nicht polaren Komponente berechnet. Die Orientierungspolarisation ergibt sich dann aus der Differenz der er-

[16] R. KREMANN und O. FRUHWIRTH, Mh. Chem. **69** (1936) 319; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*), **145** (1936) 925.

mittelten Gesamtpolarisation des polaren Stoffes P_1 und der aus dem auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsindex n_∞ ermittelten Deformationspolarisation desselben. Da letztere Größe wegen der Vernachlässigung des Ultrarotgebietes bei der Extrapolation nur den Polarisationsanteil für die Elektronen enthält, muß noch ein der Atompolarisation entsprechendes Glied in Abzug gebracht werden. Dieser Wert für die Atompolarisation des Wassers 0·1 cm^3 wurde der Arbeit von FUCHS und WOLF[13] entnommen.

Die Tabelle 1 enthält die Meß- und Rechenergebnisse[17] für das System Hexamethylentetramin-Tetrachlorkohlenstoff, wobei sich die Indices 1 und 2 auf den erst- und zweitgenannten Stoff beziehen.

Tabelle 1.

Gem.	Mol % 1	$d_{1,2}$	ε	$P_{1,2}$	P_1	P''_1	$P'_1+P''_A$
1	0·0000	1·5945	2·237	28·166	28·166	25·743	2·423
2	0·0516	1·5945	2·237	28·163	27·06	26·36	0·70
3	0·2025	1·5944	2·237	28·164	27·08	26·36	0·72
4	0·2741	1·5942	2·237	28·165	27·37	26·36	1·01

Aus der relativ kleinen Wertsumme von Orientierungs- und Atompolarisation, welche in der letzten Tabellenspalte enthalten ist, kann geschlossen werden, daß die Orientierungspolarisation und damit das Moment von Hexamethylentetramin praktisch gleich null ist. Die eingetragenen Werte sind als Ultrarotpolarisation anzusprechen. Wegen der großen Verdünnung, in welcher wegen der Schwerlöslichkeit von Hexamethylentetramin in Tetrachlorkohlenstoff, das ohnehin das beste nichtpolare Lösungsmittel darstellt, gemessen werden mußte, sind die Meßfehler erheblich und deshalb die Werte von $P'_1+P''_A$ starken Schwankungen unterworfen.

Wie oben erwähnt, reicht das untersuchbare Mischungsgebiet von Wasser und Hexamethylentetramin, wenn wir letzteres als Lösungsmittel auffassen und Wasser als gelösten Stoff, bis zu einem Gehalt von 59 Gew.% oder 92·6 Mol% oder 37·8 Molen Wasser im Liter Gemisch. D. h. beim Übergang zu molekularen Konzentrationen erscheint bei der graphischen Darstellung das Gebiet der einphasigen flüssigen Gemische kleiner. In Tabelle 2

[17] Der Wert von für P''_1 wurde in der üblichen Weise aus n_∞ des Gemisches 4 (1·4467) berechnet und kann wegen der geringen Konzentrationsverschiedenheit der Gemische als konstant angenommen werden.

Tabelle 2: Wassermethylentetram.

Gem. Nr.	Mol. Bruch H_2O	Mole H_2O im Liter	d^4_{20}	ε_{20}	n_∞	$P_{1,2}$	P_1	P''_{12}	P''_1	$P'_1+P''_A$	P'_1
1	1·0000	55·411	0·9982	81·62	1·3223	17·400	17·400	3·603	3·603	13·797	13·70
2	0·9962	53·674	1·0052	78·76	1·3280	17·769	17·728	3·744	3·653	14·075	13·98
3	0·9761	48·153	1·0344	70·23	1·3512	19·389	19·169	4·366	3·805	15·364	15·26
4	0·9609	44·458	1·0542	63·60	1·3651	20·620	20·297	4·830	3·914	16·383	16·28
5	0·9258	37·765	1·1044	54·59	1·3917	23·261	22·795	5·834	4·109	18·686	18·59
6	0·0000	0·000	—	—	1·4790	28·456		27·350			0·00

Tabelle 3: Wasser-Diäthyläther.

Gem. Nr.	Mol. Bruch H_2O	d^4_{20}	ε_{20}	$P_{1.2}$	P_1	P''_1	$P'_1+P''_A$	P'_1
7	0·01872	0·7147	4·520	55·141	71·22	3·60	67·72	67·52
8	0·00943	0·7142	4·454	55·002	72·58	3·60	68·98	68·88
9	0·00432	0·7137	4·394	54·916	74·76	3·60	71·16	71·06
10	0·00000	0·7135	4·358	54·835	—	—	(71·3)	(71·2)

sind die Meßergebnisse über die Orientierungspolarisation dieser Hexamethylentetramin-Wasser-Gemische wiedergegeben.

Durch Verbindung dieser gemessenen Punkte bis zum Wert für unendliche Verdünnung, der sich aus den in Tab. 3 wiedergegebenen Messungen in Gemischen mit Äther ergibt und mit dem Wert für Wasserdampf übereinstimmt, wurde mittels eines Stahllineals die wahrscheinlichste experimentelle Kurve unter Annahme monotonen Verlaufs extrapoliert. Denn es gelingt, die Polarisationskurven aller anderer Stoffe mit überwiegender Polypolassoziation, die monotonen Verlauf zeigen, mit einem solchen elastischen Lineal bei angleichender Spannung desselben zur Deckung zu bringen.

Die mögliche Subjektivität bei diesem Verfahren wurde dadurch eingeschränkt, daß die beiden extrem möglichen Kurven strichliert eingezeichnet wurden und somit die Polarisationskurve im extrapolierten Teil durch ein Band ersetzt wurde, das aber keine erhebliche Breite zeigt.

Herr Prof. Dr. R. Kremann, der sich seit Jahren mit der Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische beschäftigt, hat mich bei dieser Arbeit mit so manchem wertvollen Ratschlag unterstützt, und ich danke ihm hiefür an dieser Stelle herzlichst.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf kinetischem Wege

Von

A. Skrabal und A. Berger

wirkl. Mitgl. d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 5. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

Theoretischer Teil.

In einer Zusammenfassung[1] der bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Kinetik der Halogenbleichlaugen-Reaktionen wurde dargetan, daß sich eine ganze Reihe von *Gleichgewichtskonstanten* aus den Geschwindigkeitskonstanten der Zeitgesetze, also auf *kinetischem Wege,* in Übereinstimmung mit den aus statischen Messungen gewonnenen Werten ermitteln läßt. Es sollte nunmehr gezeigt werden, daß letzteres auch für die *Konstante der elektrolytischen Dissoziation* der unterchlorigen Säure:

$$\frac{[H^+]\,[ClO^-]}{[HClO]} = \delta \qquad (1)$$

zutrifft.

Die Bestimmung dieser Konstante auf *statischem Wege* erfolgt in der Regel so, daß neben der Gesamtkonzentration der unterchlorigen Säure entweder der dissoziierte oder der undissoziierte Anteil ermittelt wird. Letzterer setzt sich aber — wie seit langer Zeit angenommen wird — aus der unterchlorigen Säure selbst und ihrem *Anhydrid* Cl_2O zusammen. In dem Nenner des Bruches in (1) kommt dann an Stelle von [HClO] die Summe $[HClO]+2[Cl_2O]$ zu stehen. Was derart ermittelt wird, ist die scheinbare oder „apparente" Dissoziationskonstante. Sie ist — wie im Falle der Kohlensäure — eine wahre „Konstante", wenn aus *einem* Mol der Säure *ein* Mol des Anhydrids entsteht. Wenn hingegen — wie in unserem Falle — *ein* Mol des Anhydrids aus *zwei* Molen der Säure gebildet wird, so ist die apparente „Konstante" nicht mehr konstant, sondern eine *Konzentrationsfunktion.* Letztere ist nur dann konstant und mit der „wahren Disso-

[1] A. Skrabal, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232. Hier auch die weitere Literatur.

ziationskonstante" identisch, wenn $2[Cl_2O]$ gegenüber $[HClO]$ zu vernachlässigen ist. Das scheint nun zuzutreffen, denn nach St. Goldschmidt [2] gilt für 0° das Gleichgewicht:

$$\frac{[Cl_2O]}{[HClO]^2} = 9{\cdot}6 \cdot 10^{-4} \qquad (2)$$

woraus in der Tat folgt, daß für *verdünnte* Lösungen — und nur solche gelangen zur Untersuchung — $2[Cl_2O]$ gegenüber $[HClO]$ gehörig klein ist. Der geringe Anhydrisierungsgrad folgt auch aus der Farbe der Lösungen der unterchlorigen Säure und ihrer Salze. Sie ist ein *helles,* grünstichiges *Gelb,* während das Anhydrid und seine Lösungen *tief braungelb* gefärbt sind.

Grundsätzlich kann man *alle* Zeitgesetze, an welchen HClO beteiligt ist, benutzen, um das δ aus der Kinetik der Chlorbleichlaugen zu ermitteln. Wir haben im folgenden nur jene Zeitgesetze herangezogen, die in den Lösungen zu beobachten sind, welche als *„Bleichhalogen"* nur HClO und ClO' enthalten und *möglichst frei von Halogenion* Cl' sind. In diesen Lösungen verlaufen die Vorgänge:

$$ClO' \rightarrow \frac{2}{3} Cl' + \frac{1}{3} ClO_3' \qquad (I)$$

$$HClO \rightarrow H^{\cdot} + \frac{2}{3} Cl' + \frac{1}{3} ClO_3'. \qquad (II)$$

Solange noch Hypochlorition neben HClO im kommensurablen Ausmaße vorhanden ist, wird in den aus NaClO und HClO bereiteten Lösungen das nach (II) gebildete Wasserstoffion sofort nach:

$$H^{\cdot} + ClO' \rightleftarrows HClO \qquad (3)$$

weitgehend abgefangen, und da die Addition von (II) und (3) die Gleichung (I) ergibt, ist *bis zum Aufbrauch* des Hypochlorits die Reaktion (I) *alleinige „Bruttoreaktion"* [3].

Erst mit dem *Aufbrauch* von Hypochlorit folgt auf die Reaktion (II) der *rasche Vorgang* [4]:

$$H^{\cdot} + Cl' + HClO \rightleftarrows H_2O + Cl_2 \qquad (4)$$

und da die Addition von (II) und (4):

[2] Stefan Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 753. Vgl. auch Gmelins Handbuch, System-Nummer 6 (Berlin 1927) 256.

[3] Siehe A. Skrabal und A. Zahorka, Z. Elektrochem. **33** (1927) 59.

[4] Je. A. Schilow und G. W. Kupinskaja, Compt. rend. Acad. Sciences URSS 1935 II, 222. Nach Chem. Zbl. 1936 I, 1562.

$$HClO + \frac{1}{6} Cl' \rightarrow \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2} Cl_2 + \frac{1}{6} ClO_3' \qquad (III)$$

ergibt, ist alsdann (III) die *Bruttoreaktion*.

Für das Gleichgewicht (4) gilt für 25° nach A. A. JAKOWKIN[5]:

$$\frac{[HClO]\,[H^+]\,[Cl']}{[Cl_2]} = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}. \qquad (5)$$

Insolange (I) *Bruttoreaktion* ist, verläuft der Vorgang der Chloratbildung nach den klassischen Untersuchungen von F. FOERSTER und seiner Schule[6] nach dem Zeitgesetze:

$$\frac{-d\,[ClO']}{dt} = k\,[HClO]^2\,[ClO'] \qquad (6)$$

wo [ClO′] *allein variabel* und [HClO] *konstant* ist.

In der Folge sei die Konzentration der unterchlorigen Säure mit u, die des Hypochlorits mit v bezeichnet. In den Lösungen der beiden ist alsdann die Konzentration des *„Bleichhalogens"*:

$$\Phi = u + v \qquad (7)$$

oder — nach der Zeit differenziert —:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt}. \qquad (8)$$

Wenn die Reaktion (I) Bruttoreaktion ist, ist u = konstant und daher nach (6) und (8):

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = k u^2 v \qquad (9)$$

und integriert:

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} ln \frac{v_1}{v_2}, \qquad (10)$$

wo $k_1 = k u^2$ gesetzt ist und v_1 und t_1 bzw. v_2 und t_2 zugehörige Werte der Variablen sind.

Es ist klar, daß aus der Kinetik der Chloratbildung in Lösungen von HClO und NaClO *allein* der Wert von δ *nicht* hervorgeht, denn die FOERSTERsche *Konstante* k steht in keinem Zusammenhang mit dieser Gleichgewichtsgröße. In den Lösungen, von HClO und NaClO ist die Wasserstoffionkonzentration h nach:

[5] A. A. JAKOWKIN, Z. physik. Chem. **29** (1899) 613. Siehe auch K. JELLINEK, Lehrb. physik. Chem. IV (Stuttgart 1933) 256.

[6] F. FOERSTER und F. JORRE, J. prakt. Chem. **59** (1899) 53. — F. FOERSTER, ebenda **63** (1901) 141 und Z. Elektrochem. **23** (1917) 137.

$$h = \delta \frac{u}{v} \tag{11}$$

definiert, und der Wert von k in (9) ist *unabhängig* von dem Werte δ nach (11).

Das ändert sich sofort, wenn die Reaktionen (I) und (II) in einer *gepufferten Lösung* verlaufen. Ist α die *saure*, β die *basische* Komponente des Puffers, $\varkappa$ die *bekannte* Pufferkonstante, ist ferner die „Pufferkapazität" *entsprechend groß*, d. h. Φ klein gegenüber α und β, so ist das h nach:

$$h = \varkappa \frac{\alpha}{\beta} \tag{12}$$

definiert und im Verlaufe eines Zeitversuches *konstant*. Dann ist:

$$u = \frac{h\Phi}{h+\delta} \qquad v = \frac{\delta\Phi}{h+\delta}, \tag{13}$$

und setzt man das in das FOERSTERsche Zeitgesetz (9), so resultiert:

$$\left.\begin{aligned} \frac{-d\Phi}{dt} &= \frac{k\delta h^2}{(h+\delta)^3}\Phi = K\Phi^3 \\ K &= \frac{k\delta h^2}{(\delta+h)^3} = \text{konst.} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß nunmehr *v und u* variabel sind, so zwar, daß $u:v = h:\delta = \text{konst.}$

Die Integration von (14) ergibt:

$$K = \frac{1}{2(t_2 - t_1)}\left[\frac{1}{\Phi_2^2} - \frac{1}{\Phi_1^2}\right]. \tag{15}$$

Während die Reaktion von FOERSTER *erster Ordnung* in bezug auf *Hypohalogenit* v ist, ist unsere Reaktion *dritter Ordnung* in bezug auf das *Bleichhalogen* $\Phi = u + v$. Sowohl die *Reaktionsordnung*, als auch die *Variable* sind in (9) und (14) andere.

Die Konstante K des Zeitgesetzes (14) ist eine *Funktion der Acidität* die für ein *bestimmtes* $h = \vartheta$ durch ein *Maximum* geht. Wir erfahren das Maximum durch Nullsetzung der Ableitung:

$$\frac{dK}{dh} = \frac{k\delta h(2\delta - h)}{(\delta+h)^4} = 0. \tag{16}$$

Hieraus folgt:

$$\delta = \frac{\vartheta}{2}. \tag{17}$$

Daß für $h = \vartheta = 2\delta$ das K ein Maximum ist, ergibt sich aus:

$$\frac{d^2K}{dh^2} = \frac{2k\delta(\delta^2 - 4\delta h + h^2)}{(\delta+h)^5} = -\frac{2k}{81\delta^2} < 0. \tag{18}$$

Bezeichnet Λ den *Maximalwert von K*, so ist:

$$\Lambda = \frac{4k}{27}. \tag{19}$$

Gehen wir mit $h = 2\delta$ in die Gleichungen (13), so erhalten wir:

$$u = \frac{2}{3}\Phi \qquad v = \frac{1}{3}\Phi. \tag{20}$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Bleichhalogen zu Chlorat umgesetzt wird, ist also ein *Maximum*, wenn das Bleichchlor zu *einem* Drittel als Hypochlorit und zu *zwei* Drittel als unterchlorige Säure vorliegt.

Wir haben daher in der Ermittlung des $h = \vartheta$, für welches das K durch ein *Maximum* geht, *eine* Methode, die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure auf *kinetischem Wege* zu bestimmen. Sie ergibt sich aus der Beziehung (17).

Wenn neben dem h noch die FOERSTERsche Konstante k *bekannt* ist, so folgt aus der zweiten Gleichung in (14) das δ aus *jedem Werte von K* und nicht nur aus seinem Maximalwerte $K = \Lambda$. Aus (14) erhalten wir die Gleichung:

$$\delta^3 + 3h\delta^2 + h^2\left(3 - \frac{k}{K}\right)\delta + h^3 = 0, \tag{21}$$

die in δ und in h dritten Grades ist. Weil

$$\frac{k}{K} \geqq \frac{k}{\Lambda} = \frac{27}{4} = 6{\cdot}75 > 3, \tag{22}$$

sind bis auf den Klammerausdruck alle Glieder der kubischen Gleichung *positiv*. Von den drei Wurzeln für δ ist eine *negativ*, hat also *keinen* physikalischen Sinn. Von den beiden anderen Wurzeln gilt die eine *oder* die andere, je nachdem, ob die Reaktion, deren K gemessen wird, sich diesseits oder jenseits des Maximums befindet. Im Maximum selbst werden beide Wurzeln identisch.

Die physikalisch möglichen Wurzeln sind somit:

$$\sin 3\varepsilon = \sqrt{\frac{27K}{4k}} = \sqrt{\frac{K}{\Lambda}} \qquad r = 2h\sqrt{\frac{k}{3K}} = 3h\sqrt{\frac{\Lambda}{K}} \tag{23}$$

$$y_1 = r \sin \varepsilon \qquad \delta_1 = y_1 - h \qquad h > \vartheta = 2\delta \tag{24}$$

$$y_2 = r \sin (60^0 - \varepsilon) \quad \delta_2 = y_2 - h \qquad h < \vartheta = 2\delta. \tag{25}$$

Analoges gilt, wenn die Gleichung (21) nach h aufgelöst wird. Von den beiden physikalisch möglichen Wurzeln ist — je nach der Lage von h gegenüber ϑ — die eine oder die andere zu wählen.

Als Zahlenbeispiel sei angeführt:

$n = 27$	$K:k$	1	2	3	4	3	2	1
	$h:\delta$	0·278	0·500	0·815	2·00	5·41	10·20	23·87

Das *Maximum* der Geschwindigkeit liegt für $n = 4$ vor. Zu *jedem anderen* n gehören *zwei* Werte von h.

Die Berechnung von δ aus K und der FOERSTERschen Konstante k bzw. aus K und seinem Maximalwert Λ nach der kubischen Gleichung (21) ist der *zweite* Weg zur Bestimmung der Dissoziationskonstante aus kinetischen Daten.

Weitere Wege ergeben sich aus der Gleichung (14) durch *Degenerierung*. Wählen wir das h derart klein, daß es gegenüber δ verschwindet, so folgt aus (13) und (14):

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = \frac{k h^2}{\delta^2} v^3. \tag{26}$$

Bruttoreaktion ist alsdann der Vorgang (I). Diese Bruttoreaktion geht auch in einer Lösung vor sich, welche *allein* NaClO enthält, und in der daher die Acidität durch die *Hydrolyse des Hypochlorits* bestimmt ist:

$$ClO' + H_2O \rightleftarrows HClO + OH'. \tag{27}$$

Ist die Konzentration von NaClO entsprechend groß, so gilt mit genügender Annäherung:

$$[OH'] = [HClO] = \sqrt{\Omega [ClO']} = \sqrt{\frac{w v}{\delta}}, \tag{28}$$

wo Ω die Hydrolysekonstante des Hypochlorits und $w = [H'][OH']$ das Ionenprodukt des Wassers bedeutet. Geht man mit diesem Werte von $[OH']$ bzw. $[H']$ in die Gleichung (26), so resultiert:

$$\frac{-dv}{dt} = \Omega k v^2 = \frac{w k}{\delta} v^2 = \lambda v^2. \tag{29}$$

Die Reaktion ist somit *zweiter* Ordnung in bezug auf Hypochlorit. Aus ihrer Konstante λ berechnet sich die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure zu:

$$\delta = \frac{w\,k}{\lambda} \tag{30}$$

wenn die FOERSTERsche Konstante k bekannt ist.

Das ist der *dritte* Weg zur kinetischen Ermittlung von δ. Wir haben ihn *nicht* betreten, weil die Acidität in Lösungen von NaClO *nicht* sehr gut definiert ist. Solche Lösungen werden nämlich durch Neutralisation von NaClO+NaOH mit starken Säuren gewonnen, und von der Genauigkeit, mit welcher diese Neutralisation durchgeführt wird, wird die Acidität des Reaktionsgemisches wesentlich mitbestimmt.

Es liegt nahe, die gewünschte Acidität $h \ll \delta$ nach Gleichung (12) durch einen *Puffer* zu definieren, und da die Bruttoreaktion (I) ohne wesentliche Änderung der Acidität verläuft, genügt eine *relativ kleine* Pufferkapazität, um das h während des Reaktionsverlaufes *konstant* zu halten. Alsdann folgt nach (26):

$$\left.\begin{aligned} \frac{-dv}{dt} &= \frac{k h^2}{\delta^2} v^3 = K_1 h^2 v^3 \\ K_1 &= \frac{k}{\delta^2} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

eine Reaktion *dritter* Ordnung in bezug auf Hypochlorit. Ihre Konstante ist dem *Quadrate* der Wasserstoffionkonzentration proportional.

Aus dem K_1 der Gleichung (31) und der FOERSTERschen Konstante folgt somit:

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} \tag{32}$$

als *vierte* Methode zur Ermittlung von δ.

Wählen wir schließlich $h \gg \delta$, so wird $\Phi = u$, und die Gleichung (14) degeneriert zu:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-du}{dt} = \frac{k\delta}{h} u^3. \tag{33}$$

Würde das reagierende System lediglich aus einer Lösung von HClO bestehen, so würde die Bruttoreaktion (II) alsbald nach Reaktionsbeginn in die Bruttoreaktion (III) übergehen. Das Zeitgesetz dieser *raschen Reaktion* ist noch *unbekannt*. Der Verlauf nach (III) ist also zu *vermeiden*.

Das ist zu erreichen, wenn man h einerseits derart *groß* wählt, daß zwar $\Phi = u$ ist, andererseits aber *nicht so groß*, daß

im Sinne des Gleichgewichtes (5) die Konzentration von Cl_2 gegenüber der von HClO kommensurabel wird. Für $[HClO] \sim [Cl'] = 0{\cdot}1$ sind diese Bedingungen erfüllt, wenn $h = 10^{-6}$ bis 10^{-5} gewählt wird. Ein geeigneter Puffer ist Acetat-Essigsäure. Die Anwesenheit von Acetation A' führt zur *Bruttoreaktion:*

$$HClO + A' \rightarrow HA + \frac{2}{3} Cl' + \frac{1}{3} ClO_3'. \qquad (IV)$$

Was die Anfangskonzentration von HClO anlangt, so darf nicht wesentlich unter $0{\cdot}1$ herabgegangen werden, wenn die Reaktion gut meßbar sein soll. Dann müßte aber, wenn *h konstant* sein soll, zu sehr hohen Pufferkonzentrationen und also sehr konzentrierten Lösungen übergegangen werden. Es empfiehlt sich daher, das *h variabel* zu wählen.

Geht man von *äquivalenten* Mengen unterchloriger Säure und Acetat aus, so ist:

$$\left.\begin{array}{l} [HClO] = [A'] = a - x = u \qquad [HA] = c + x \\ h = \varkappa \dfrac{(c+x)}{(a-x)} \end{array}\right\} \qquad (34)$$

und daher nach Gleichung (33):

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{dx}{dt} = \dfrac{k\delta}{\varkappa} \dfrac{(a-x)^4}{(c+x)} = K_0 \dfrac{(a-x)^4}{(c+x)} \\ K_0 = \dfrac{k\delta}{\varkappa} \quad K_2 = K_0 \varkappa = k\delta \end{array}\right\} \qquad (35)$$

oder integriert:

$$K_0 (t_2 - t_1) = \frac{a+c}{3} \left[\frac{1}{u_2^3} - \frac{1}{u_1^3}\right] - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{u_2^2} - \frac{1}{u_1^2}\right]. \qquad (36)$$

Aus dem K_2 in (35) und der FOERSTERschen Konstante k folgt:

$$\delta = \frac{K_2}{k} \qquad (37)$$

als *fünfte* Methode der kinetischen Ermittlung von δ.

Bei unseren Methoden der kinetischen Bestimmung von δ haben wir uns der Gleichgewichtskonstanten $\varkappa$ der Puffergemische bzw. der Gleichgewichtskonstante w bedient. Da man auch *diese Gleichgewichtskonstanten* auf *kinetischem Wege* zu ermitteln vermag, so ist damit auch die Gleichgewichtskonstante δ auf *rein kinetischem Wege* festgelegt.

Zur Berechnung von δ nach (30), (32) und (37) bedarf es der Kenntnis der FOERSTERschen Konstante *k*. *Nicht* benützt wird diese kinetische Konstante bei der Ermittlung des δ nach (17) und aus der kubischen Gleichung (21), wenn man ε und *r* aus Λ berechnet. Aber auch aus den Gleichungen (30), (32) und (37) läßt sich das *k eliminieren*. Wir erhalten derart:

$$\delta = \frac{\lambda}{w K_1} \quad (38) \qquad \delta = \sqrt{\frac{w K_2}{\lambda}} \quad (39) \qquad \delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} \quad (40)$$

und haben also *fünf Methoden,* das δ auch *ohne Kenntnis* von *k* zu berechnen.

Letzten Endes führen aber *alle Methoden* auf die FOERSTERsche *Zeitgleichung* zurück, von der wir ausgehend — unter Anwendung von Gleichgewichtsbeziehungen — zu den anderen Zeitgesetzen (14), (29), (31), und (33) gelangten. Es ist daher nicht nur bemerkenswert, sondern besonders zu *betonen,* daß unsere Überlegungen und Rechenergebnisse davon *unabhängig* sind, welchen *„Reaktionsmechanismus"* oder welches *„Schema von Urreaktionen"* wir dem FOERSTERschen Zeitgesetz zugrundelegen. Unsere Rechnungen sind also frei von Hypothesen und *notwendig richtig,* wenn das FOERSTERsche Zeitgesetz *richtig* ist, d. h. durch das Experiment gestützt wird.

Von der *Genauigkeit,* mit welcher sich das FOERSTERsche Zeitgesetz *im Experimente realisieren läßt,* ist auch die Zuverlässigkeit des ermittelten Wertes δ der Dissoziationskonstante abhängig. Hierin liegen aber die Schwierigkeiten.

Einmal ist festzustellen, daß die Geschwindigkeit der Bleichlaugenreaktionen im hohen Maße von der *„Elektrolytwirkung"* beeinflußt wird. In vielen ähnlichen Fällen trägt man diesem Umstand durch Anwendung der BRÖNSTEDschen Geschwindigkeitsgleichung [7]) Rechnung. Die theoretische Begründung [8], welche wir für diese Gleichung gegeben haben, setzt die genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus voraus. Insolange letzterer nicht feststeht, scheint uns das Operieren mit Aktivitätskoeffizienten in der Kinetik verfrüht. Bei *hoher* Elektrolytkonzentration spielt noch der „kinetische Mediumkoeffizient" mit hinein, welcher theoretisch dermalen gar nicht zu fassen ist.

[7] J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169 und **115** (1925) 337.

[8] A. SKRABAL, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 247 und Mh. Chem. 55 (1930) 225; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **139** (1930) 117.

Wenn es sich nur um *relative* Werte von Geschwindigkeitskonstanten handelt, so kann man in den Zeitversuchen, deren Meßergebnisse in *Relation* gebracht werden sollen, die Wirkung eines Elektrolyten in dem einen Versuche durch die Wirkung eines gleichartigen Elektrolyten in dem anderen Versuche ausbalancieren[9], also in beiden Zeitversuchen bei gleicher ionaler Konzentration arbeiten. Dieses Verfahren, das leider nicht immer anwendbar ist, ist ein empirischer Notbehelf, der bei der Aufdeckung der „Ordnung" einer Reaktion wertvolle Dienste zu leisten vermag, aber keine exakten Werte für Geschwindigkeitskoeffizienten liefert.

Viel *schwerwiegender* ist der Umstand, daß die *einfachen Zeitgesetze* der Halogenbleichlaugen entweder Glieder einer *„Nebenwirkung"* oder *„Grenzzeitgesetze"* sind, die unter *„Zeitgesetzwechsel"* ineinander übergehen. Diese Grenzzeitgesetze sind degenerierte Formen eines *„allgemeinen Zeitgesetzes"*, das bei den Halogenbleichlaugen-Reaktionen dermalen kaum bekannt ist. Die Grenzzeitgesetze haben daher einen begrenzten Gültigkeitsbereich[10].

Alle Umstände sprechen dafür, daß auch die Foerstersche *Zeitgleichung* (6) ein solches Grenzzeitgesetz ist, dessen *Gültigkeitsbereich* begrenzt und von den Konzentrationen von $ClO' + HClO$, $H^{\cdot}$ und Cl' abhängig ist.

So geht das Foerstersche Zeitgesetz einerseits mit *wachsender* Konzentration von Cl' und $H^{\cdot}$ in ein Zeitgesetz über, das bei der *Jodreaktion* zuerst von E. L. C. Forster[11] aufgezeigt wurde und bei der Chlorreaktion mutmaßlich von der Form ist:

$$\frac{-d\,[HClO]}{d\,t} = \text{prop.}\,[H^{\cdot}]\,[Cl']\,[HClO]^2. \qquad (41)$$

Andererseits wird das Foerstersche Zeitgesetz auch mit *abnehmender* Acidität von anderen Zeitgesetzen abgelöst.

So findet H. Kauffmann[12] in Lösungen von $[NaClO] = 0{\cdot}05$ bis $1{\cdot}2$ und $[NaOH] = 0{\cdot}003$ bis $0{\cdot}09$ das Zeitgesetz:

$$\frac{-[ClO']}{d\,t} = \text{prop.}\,\frac{[ClO']^2}{[OH']}$$

---

[9] Siehe A. Skrabal und A. Zahorka, Z. Elektrochem. **33** (1927) 57.

[10] A. Skrabal, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228 u. 232.

[11] E. L. C. Forster, J. physic. Chem. **7** (1903) 640.

[12] H. Kauffmann, Z. angew. Ch. **37** (1924) 364; **43** (1930) 840; **44** (1931) 104; Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 179. Vgl. ferner Joseph J. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930) 97; Z. Elektrochem. **37** (1931) 20; Z. angew. Ch. **44** (1931) 102 u. 105.

dessen Reaktion durch Elektrolyte stark beschleunigt wird. In unseren Einheiten (Mole je Liter und Minute) und für 25° ergaben die Messungen von KAUFFMANN im Mittel rund:

$$\frac{-d[ClO']}{dt} = 4 \cdot 10^7 [H^+][ClO']^2. \quad (42)$$

In Lösungen von [NaClO] = 1 und [NaOH] = 0·05 bis 2 finden F. FOERSTER und P. DOLCH[13] bei 25° in obigen Einheiten:

$$\frac{-d[ClO']}{dt} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-6} [ClO']^2. \quad (43)$$

Der begrenzte Gültigkeitsbereich des FOERSTERschen Zeitgesetzes ist der Hauptgrund, warum die von uns ermittelte Konstante der Dissoziation der unterchlorigen Säure nur geringe Ansprüche auf Genauigkeit erheben darf.

Experimenteller Teil.

In Ansehung der Natur der FOERSTERschen Zeitgleichung als Grenzzeitgesetz waren wir bestrebt, mit Lösungen zu arbeiten, die *möglichst frei von Chlorion* sind. Bei der Bereitung der Reaktionsgemische sind wir daher von dem *kristallisierten Natriumhypochlorit* ausgegangen, das wir im wesentlichen nach dem Verfahren von M. P. APPLEBEY[14] bereiteten.

Das *erste,* schöne lange Nadeln bildende Kristallisat von Natriumhypochlorit-Hydrat wurde über einer feinlöchrigen Nutsche zur Befreiung von Ätznatron scharf abgesaugt, mit unterkühltem Wasser dreimal abgedeckt, in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung durch Kühlung und Impfung das *zweite* Kristallisat ausgeschieden und abgesaugt.

Aus dem zweiten Kristallisat wurden „Standlösungen" bereitet. Über ihre Zusammensetzung und Haltbarkeit unterrichtet folgende Übersicht.

	NaClO	NaOH	NaCl
Frisch bereitet:	3·402	0·064	0·010
Nach 3 Tagen:	3·331	0·064	0·180
Frisch bereitet:	3·003	0·060	0·036
Nach 2 Tagen:	2·978	0·060	0·150

Lösungen mit einem höheren Gehalt an NaOH erwiesen sich als haltbarer. Die Analyse wurde nach F. FOERSTER und F. JORRE[15] vorgenommen.

---

[13] F. FOERSTER und P. DOLCH, Z. Elektrochem. **23** (1917) 137.

[14] M. P. APPLEBEY, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1106.

[15] F. FOERSTER und F. JORRE, Z. anorg. allg. Chem. **23** (1900) 158 u. 181.

Am *Kopf* der folgenden Zeitversuche ist die Zusammensetzung der Reaktionsgemische in Molen je Liter angegeben. Zu ihrer Bereitung wurde Schwefelsäure verwendet und letztere derart bemessen, daß sie einerseits zur Neutralisation der in der Standlösung vorhandenen Lauge, andererseits zur Überführung von NaClO in die gewünschte Menge HClO hinreichte. Die *Temperatur* ist bei allen Versuchen 25°, die Konzentrationseinheit Mole je Liter, Zeiteinheit die *Minute*.

Die klassischen Messungen von F. Foerster, die zeitlich schon weit zurückliegen, sind unseres Wissens kaum nachgeprüft worden. Wir haben daher zunächst diese Messungen wiederholt und überprüft.

1. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0442 HClO

$t_2 - t_1$	—	79	74	107	82	60
Φ	0·1114	0·0955	0·0842	0·0706	0·0630	0·0592
v	0·0672	0·0513	0·0400	0·0264	0·0188	0·0150
$10^3\, k_1$	—	3·42	3·36	3·88	4·14	3·76
k_3	—	0·107	0·213	0·278	0·314	0·278

2. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0191 HClO

$t_2 - t_1$	—	182	176	204	833	226	442
Φ	0·1186	0·1083	0·0995	0·0892	0·0566	0·0501	0·0401
v	0·0995	0·0897	0·0804	0·0701	0·0375	0·0310	0·0210
$10^4\, k_1$	—	5·69	6·21	6·73	7·51	8·42	8·81
$10^2\, k_3$	—	3·86	4·71	6·05	11·2	19·1	25·3

3. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0776 HClO

$t_2 - t_1$	—	38	33	40	24	27
Φ	0·1690	0·1393	0·1203	0·1037	0·0970	0·0916
v	0·0914	0·0617	0·0427	0·0261	0·0194	0·0140
$10^2\, k_1$	—	1·03	1·12	1·23	1·23	1·21
$10\, k_3$	—	2·16	2·67	2·99	2·76	2·42

4. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0393 HClO

$t_2 - t_1$	—	68	70	152	200	904
Φ	0·1352	0·1211	0·1079	0·0848	0·0628	0·0409
v	0·0959	0·0818	0·0686	0·0455	0·0235	0·0016
$10^3\, k_1$	—	2·34	2·52	2·72	3·30	2·97
$10\, k_3$	—	0·99	1·26	1·75	2·86	1·90

5. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0180 HClO

$t_2 - t_1$	—	183	162	148	873	196	2783
Φ	0·1128	0·1042	0·0966	0·0901	0·0583	0·0530	0·0222
v	0·0948	0·0862	0·0786	0·0721	0·0403	0·0350	0·0042
$10^4\, k_1$	—	5·20	5·70	5·83	6·66	7·19	7·62
$10^2\, k_3$	—	3·69	4·64	5·40	9·80	15·8	30·0

6. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0200 HClO

$t_2 - t_1$	—	133	178	192	951	476	968
Φ	0·1136	0·1073	0·0980	0·0887	0·0529	0·0414	0·0289
v	0·0936	0·0873	0·0780	0·0687	0·0329	0·0214	0·0089
$10^4 k_1$	—	5·23	6·31	6·61	7·72	7·84	8·99
$10^2 k_3$	—	3·52	4·86	5·98	12·1	23·8	31·7

Unter k_1 findet sich die aus der variablen Hypochloritkonzentration v nach (10) berechnete *Konstante erster Ordnung*. Auf den Koeffizienten k_3 wird im folgenden Kapitel zurückgekommen werden. Die reagierenden Lösungen zeigten zunächst *keinen* Chlorgeruch, wurden aber die Messungen soweit ausgedehnt, daß $v = \Phi - u$ *negativ* wurde, so war alsbald Chlorgeruch merklich, der immer deutlicher wurde. Dieselben Beobachtungen hat auch F. Foerster gemacht. Es rührt dies davon her, daß nur solange (I) Bruttoreaktion ist, als $\Phi < u$. Wenn $\Phi \sim u$ geworden, so verläuft von da ab die Reaktion (III) als Bruttoreaktion, welche einem anderen, noch nicht erforschten Zeitgesetz unterliegt. Das *Bleichhalogen* Φ setzt sich alsdann im wesentlichen nach $\Phi = [HClO] + [Cl_2]$ zusammen.

Die Koeffizienten k_1 sind nur annähernd konstant und zeigen im allgemeinen eine Tendenz zum *Ansteigen*. Das läßt vermuten, daß die Reaktion — ähnlich der analogen Brom- und Jodreaktion — durch *Chlorion*, das sich im Verlaufe des Vorganges (I) bildet, *beschleunigt* wird. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden folgende Messungen, die mit Versuch 6 vergleichbar sind, gemacht.

7. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0200 HClO + 0·2 NaCl

$t_2 - t_1$	—	124	182	189	955	475	971
Φ	0·1134	0·1051	0·0929	0·0813	0·0439	0·0345	0·0251
$10^4 k_1$	—	7·50	8·47	9·14	9·81	10·41	10·50

8. Versuch: 0·1 NaClO + 0·0200 HClO + 0·2 $NaNO_3$

$t_2 - t_1$	—	121	184	188	958	474	962
Φ	0·1146	0·1081	0·0985	0·0887	0·0520	0·0405	0·0280
$10^4 k_1$	—	5·88	6·27	7·09	7·97	9·39	9·78

In Versuch 7 wurde — neben den geringen in der Standlösung schon vorhandenen Mengen an Chlornatrium — ein Zusatz von 0·2 NaCl gemacht, in Versuch 8 ein solcher an Natriumnitrat. In beiden Versuchen sind die Koeffizienten k_1 *größer* als in Versuch 6. Elektrolyte *beschleunigen* also, doch ist die Wirkung von NaCl *stärker* als die von $NaNO_3$, so daß dem NaCl über die Elektrolytwirkung hinaus eine *spezifische Chlorionwirkung* zuzukommen scheint.

Die FOERSTERsche *Konstante* $k = k_1 : u^2$ wurde daher aus den *Anfangswerten* der Versuche 1 bis 6 berechnet, weil zu Beginn der Reaktion die Chlorionkonzentration am kleinsten und die Gleichung (6) als Grenzzeitgesetz am besten erfüllt ist.

Übersicht 1.

Versuch:	1	2	3	4	5	6
u	0·0442	0·0193	0·0776	0·0393	0·0180	0·0200
$10^3 k_1$	3·39	0·569	10·3	2·34	0·520	0·523
k	1·74	1·56	1·72	1·52	1·60	1·31

Der Koeffizient $k = k_1 : u^2$ ist genügend *konstant,* wenn man bedenkt, daß k_1 um das 20fache variiert. Als Generalmittel setzen wir:

$$k = 1{\cdot}57, \tag{44}$$

in bester Übereinstimmung mit $k = 1{\cdot}6$, welcher Wert sich aus den FOERSTERschen Messungen berechnet.

Wir gehen nun zu den Messungen bei *konstanter Acidität* über. Weil die Puffersalzkonzentration in Ansehung der Elektrolytwirkung *nicht allzu groß* gewählt werden darf, so sollte Φ *sehr klein* gemacht werden. Alsdann verläuft die Reaktion unerwünscht langsam. Wir sind die mittlere Linie gegangen, indem wir die Anfangskonzentration $\Phi = 0{\cdot}01$ wählten und dafür eine weniger gute Konstanz von h in Kauf nahmen.

Wir geben als Beleg eine Messung wider, von den übrigen nur das Ergebnis in Mittelwerten.

9. Versuch: 0·01 $NaClO$ + 0·2 Na_2HPO_4 + 0·2 KH_2PO_4

$t_2 - t_1$	—	1001	1409	1442	1408	2932
$10^3 \Phi$	9·24	8·89	8·48	8·03	7·69	7·04
K	—	0·47	0·44	0·56	0·49	0·56

Der Koeffizient K ist die nach (15) berechnete Konstante dritter Ordnung, seine Beziehung zu h, k und δ folgt aus (14). Für die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe haben wir den runden Wert $2 \cdot 10^{-7}$ genommen.

Übersicht 2.

Na_2HPO_4	0·2	0·2	0·2	0·1	0·05
KH_2PO_4	0·05	0·08	0·2	0·2	0·2
Na_2SO_4	—	—	—	0·1	0·15
KNO_3	0·15	0·12	—	—	—
$10^7 h$	0·5	0·8	2·0	4·0	8·0
K	0·384	0·472	0·500	0·364	0·236
$10^8 \delta$	6·1	6·4	7·8	6·8	7·0

In den Lösungen der fünf Reaktionen besteht also gleiche ionale Konzentration. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Maximum der Geschwindigkeit bei einem $10^7 h$ zwischen 0·8 und 2·0 liegt. Eine Interpolation des Maximums verbietet sich in Ansehung der geringen Meßgenauigkeit und der ungenügenden Konstanz der Acidität. Wir begnügen uns daher mit der Einschließung nach Gleichung (17):

$$10^8 \delta = 4 \text{ bis } 10. \tag{45}$$

Das Minimum von K ist nach dem Ausfall der Messungen ungefähr:

$$\Lambda = 0{\cdot}51. \tag{46}$$

Nach dem Werte (44) von k wäre nach (19) zu erwarten gewesen:

$$\Lambda = \frac{4 \cdot 1{\cdot}57}{27} = 0{\cdot}23, \tag{47}$$

also eine *geringere* Maximalgeschwindigkeit. Berechnen wir umgekehrt aus $\Lambda = 0{\cdot}51$ die FOERSTERsche Konstante, so folgt:

$$k = 3{\cdot}44. \tag{48}$$

Die Unstimmigkeit ist durch die Elektolytwirkung genügend erklärt. Wegen dieser Unstimmigkeit kann das δ nach den Formeln (23) bis (25) *nicht* mit Hilfe des $k = 1{\cdot}57$ (44), sondern nur aus $\Lambda = 0{\cdot}51$ (46) berechnet werden. Man erhält derart die in der letzten Zeile der Übersicht 2 angeführten Beträge. Der Mittelwert ist:

$$\delta = 6{\cdot}82 \cdot 10^{-8}, \tag{49}$$

in Übereinstimmung mit der Einschließung (45).

Nach dem Ausfall unserer bisherigen Messungen liegt das *Bleichhalogen als Hypochlorit* vor, wenn h etwa 100 mal kleiner gewählt wird als das δ nach (49). Das ist der Fall, wenn wir einen *Borsäure-Borat-Puffer* benutzen und die Dissoziationskonstante der Borsäure mit etwa $\varkappa = 6 \cdot 10^{-10}$ in Rechnung setzen. Den Verlauf der Chloratbildung in einer solchen Lösung zeigen die folgenden Messungen.

10. Versuch: 0·5 $NaClO$ + 0·2 $NaBO_2$ + 0·4 HBO_2

$t_2 - t_1$	—	98	467	909	414	1058	1356	1438
v	0·4982	0·4960	0·4857	0·4626	0·4522	0·4232	0·3893	0·3582
$10^4 k_3$	—	1·84	1·86	2·39	2·63	3·28	3·74	4·15
$10^4 k_2$	—	0·82	0·92	1·13	1·21	1·43	1·52	1·56

11. Versuch: 0·5 NaClO + 0·2 $NaBO_2$ + 0·4 HBO_2 + 0·2 NaCl

$t_2 - t_1$	—	98	469	915	408	1058	1356	1438
v	0·4973	0·4946	0·4790	0·4420	0·4243	0·3844	0·3379	0·2969
$10^4 k_3$	—	2·34	2·89	4·15	5·33	5·73	7·34	9·00
$10^4 k_2$	—	1·23	1·41	1·90	2·30	2·32	2·65	2·84

12. Versuch: 0·5 NaClO + 0·2 $NaBO_2$ + 0·4 HBO_2 + 0·2 $NaNO_3$

$t_2 - t_1$	—	109	460	916	403	1058	1357	1439
v	0·4965	0·4938	0·4816	0·4496	0·4359	0·4000	0·3585	0·3260
$10^4 k_3$	—	2·06	2·29	3·47	3·90	4·66	5·65	5·66
$10^4 k_2$	—	1·01	1·11	1·62	1·74	1·94	2·14	1·93

13. Versuch: 0·5 NaClO + 0·2 $NaBO_2$ + 0·2 HBO_2

$t_2 - t_1$	—	1375	1472	1354	1440
v	0·4946	0·4866	0·4786	0·4710	0·4621
$10^4 k_3$	—	0·498	0·482	0·521	0·611
$10^4 k_2$	—	0·240	0·238	0·244	0·285

Die Koeffizienten *dritter* Ordnung $k_3 = K_1 h^2$, die nach Gleichung (31) *konstant* sein sollen, *steigen* im allgemeinen *an*, selbst die Koeffizienten zweiter Ordnung zeigen noch einen ansteigenden Gang. Hieraus wäre zu schließen, daß das im Zuge der Reaktion entstehende Chlorion beschleunigt. Ähnlich wie die Versuche 7 und 8 zeigen die Versuche 11 und 12, daß die Wirkung von NaCl tatsächlich eine etwas stärker beschleunigende ist als die von $NaNO_3$. Wir wollen daher zur Berechnung von δ wieder die Anfangswerte der Koeffizienten benutzen. Wesentlich ist, daß die Koeffizienten in Versuch 10 ($h = 12 \cdot 10^{-10}$) rund *viermal* so groß sind als in Versuch 13 ($h = 6 \cdot 10^{-10}$). Die Geschwindigkeit ist somit nach $k_3 = K_1 h^2$ dem Quadrate der Acidität proportional, wie es Formel (31) verlangt. Aus den angeführten und zwei weiteren Versuchen berechnet sich im Mittel:

$$K_1 = 1{\cdot}48 \cdot 10^{14}. \qquad (50)$$

Die folgenden Versuche wurden mit einem Carbonat-Bicarbonat-Puffer ungefähr gleicher Acidität angestellt.

14. Versuch: 0·5 NaClO + 0·02 Na_2CO_3 + 0·4 $NaHCO_2$ + 0·02 Na_2SO_4

$t_2 - t_1$	—	185	177	243	787	647	2300
v	0·4984	0·4612	0·4293	0·3918	0·3093	0·2638	0·1839
$10^3 k_3$	—	1·82	2·04	2·24	2·50	3·10	3·28

15. Versuch: 0·5 NaClO + 0·04 Na_2CO_3 + 0·4 $NaHCO_3$

$t_2 - t_1$	—	203	242	788	205	444	2301
v	0·4959	0·4728	0·4491	0·3902	0·3775	0·3529	0·2688
$10^3 k_3$	—	1·00	1·00	1·02	1·10	1·14	1·26

Die Geschwindigkeit scheint hier eher der *ersten* als der *zweiten* Potenz der Wasserstoffionkonzentration proportional zu sein. Wir befinden uns offenbar an der *Grenze* der Gültigkeit des FOERSTERschen Zeitgesetzes. Ein Zusatz von 0·2 NaCl zu dem Reaktionsgemisch des Versuches 15 zeigte sich *nicht* merklich wirksamer als ein solcher von 0·2 $NaNO_3$.

In Ansehung dieser Sachlage berechnen wir das K_1 *allein* aus Versuch 14 mit der *größeren* Acidität. Letztere ist, wenn wir für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure $6 \cdot 10^{-10}$ benützen, $h = 12 \cdot 10^{-10}$. Da die Wiederholung des Versuches 14 als Anfangswert $10^3 k_3 = 2{\cdot}00$ ergab, folgt als Mittelwert für K_1 nach (31):

$$K_1 = 1{\cdot}33 \cdot 10^{15}. \tag{51}$$

Dieser Wert ist zehnmal so groß als der Wert (50) aus den Boratversuchen. Wenn man aber bedenkt, daß die Fehler in h mit dem Quadrate in die Rechnung eingehen und daß die Elektrolytkonzentration hier und dort eine andere ist, so ist die Übereinstimmung eine genügende. Wir dürfen daher aus (50) und (51) das *geometrische* Mittel nehmen und erhalten:

$$K_1 = 4{\cdot}44 \cdot 10^{14} \tag{52}$$

als wahrscheinlichsten Wert.

Somit berechnet sich für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure nach (32):

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} = \sqrt{\frac{1{\cdot}57}{4{\cdot}44 \cdot 10^{14}}} = 5{\cdot}95 \cdot 10^{-8}. \tag{53}$$

Schließlich haben wir die *Bruttoreaktion* (IV) in einer Essigsäure-Acetat- und einer Primär-Sekundärphosphat-Lösung untersucht.

16. Versuch: 0·2 HClO + 0·2 NaA

$t_2 - t_1$	—	67	159	116	94	915
u	0·1965	0·1776	0·1588	0·1504	0·1451	0·1187
$10^3 K_0$	—	3·09	4·92	5·79	6·15	6·86

Die „Konstante“ K_0 wurde nach (36) berechnet, indem $a = 0{\cdot}2$ und $c = 0$ gesetzt wurde. Sie *steigt stark an*, was offenbar auf die beschleunigende Wirkung des im Zuge der Reaktion entstehenden *Chlorions* zurückzuführen ist. Man könnte gegen die Benutzung derartiger „Konstante“ Bedenken geltend machen. Hier wäre zu sagen, daß die FOERSTERsche Zeitgleichung voraussichtlich nur bei *sehr kleinen* Chlorionkonzentrationen gilt, eine Bedingung, die eben *nur zu Anfang unserer Zeitversuche* einiger-

maßen erfüllt ist. Im übrigen entscheidet der Erfolg. Er liegt vor, wenn die von uns auf verschiedenen Wegen gewonnenen Werte von δ übereinstimmen. Die Wirkung des Chlorions machte sich in unserem Zeitversuche auch insoferne geltend, als das Reaktionsgemisch nach weiteren 24 Stunden starken Chlorgeruch zeigte.

Der angeführte und zwei weitere Acetatversuche mit wechselnder Konzentration ($a = 0{\cdot}1$) ergaben im Mittel für die Anfangskonstanten $K_0 = 3{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$. Hieraus berechnet sich nach (35), wenn die Dissoziationskonstante der Essigsäure zu $\varkappa = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$ angenommen wird:

$$K_2 = 6{\cdot}34 \cdot 10^{-8}. \tag{54}$$

Dann führen wir als Beleg einen Phosphatversuch an:

17. Versuch: 0·1 $HClO$ + 0·1 Na_2HPO_4 + 0·5 KH_2PO_4

$t_2 - t_1$	—	160	184	160	931	164
u	0·09897	0·09147	0·08487	0·08027	0·06392	0·06202
K_0	—	0·292	0·303	0·321	0·359	0·396

Hier ist $a = 0{\cdot}1$ und $c = 0{\cdot}5$ in die Formel (36) zu setzen. Dieser und zwei weitere Versuche mit anderen Konzentrationen ergaben für den Anfangswert von K_0 im Mittel $K_0 = 0{\cdot}344$. Hieraus berechnet sich ($\varkappa = 2 \cdot 10^{-7}$) nach (35):

$$K_2 = 6{\cdot}88 \cdot 10^{-8}. \tag{55}$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, namentlich wenn man die größenordnungsmäßige Verschiedenheit von K_0 bzw. $\varkappa$ in beiden Versuchsreihen berücksichtigt. Als Mittel wollen wir daher setzen:

$$K_2 = 6{\cdot}61 \cdot 10^{-8}. \tag{56}$$

Aus k (44) und diesem Werte von K_2 berechnet sich nach (37):

$$\delta = \frac{K_2}{k} = \frac{6{\cdot}61 \cdot 10^{-8}}{1{\cdot}57} = 4{\cdot}20 \cdot 10^{-8} \tag{57}$$

und aus K_1 (52) und K_2 nach (40):

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} = \sqrt[3]{\frac{6{\cdot}61 \cdot 10^{-8}}{4{\cdot}44 \cdot 10^{14}}} = 5{\cdot}30 \cdot 10^{-8} \tag{58}$$

und als *Generalmittel* aus allen vier Werten (49), (53), (57) und (58):

$$\delta = 5{\cdot}56 \cdot 10^{-8}, \tag{59}$$

das also über einen Bereich von etwa *fünf Zehnerpotenzen der Acidität* verifiziert wurde.

Bisherige Messungen.

Über die Ergebnisse der bisherigen Messungen der Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure unterrichtet die folgende Tabelle.

Autor	Jahr	Temp.	$10^8\,\delta$	Methode
W. Nernst[13]	1904	Raum	~1	Leitfähigkeit
J. Sand[17]	1904	17°	3·7	CO_2-Löslichkeit
J. Sand[17]	1905	70°	9·35	Neutralisationswärme
W.A.Noyes u. T.A.Wilson[18]	1922	25°	0·067	Leitfähigkeit
F. G. Soper[19]	1924	25°	1·0	Dampfdruck
F. Giordani[20]	1924	30°	5·1	Neutralisationswärme
F. H. Yorston[21]	1931	Raum	~4	elektromotorisch
H.T.S.Britton u. E.N.Dodd[22]	1933	15°	3·2	„
G. F. Davidson[23]	1933	18°—20°	3·7	„
J.W.Ingham u. J.Morrison[24]	1933	18°	2·95	„
J. M. Gallart[25]	1933	25°	10·5	kinetisch
A. Rius und V. Arnal[26]	1933	25°	14·6	elektromotorisch

Die Methoden sind die elektrolytische *Leitfähigkeit,* die *elektromotorische* mit geeigneten Elektroden (Glaselektrode), die Berechnung aus der *Neutralisationswärme,* wenn die Konstante für *eine* Temperatur bekannt ist, die CO_2-Löslichkeit in einer Lösung von NaClO und der Dampfdruck über der letzteren. Am genauesten sind offenbar die Messungen von Ingham und Morrison. Aus ihrem Ergebnis und der von J. Sand benutzten *Ionisationswärme* berechnet sich $10^8\,\delta = 3{\cdot}4$ für 25°. Für dieselbe Temperatur ergibt sich auf die gleiche Weise aus den Messungen von Britton und Dodd $10^8\,\delta = 3{\cdot}9$. Die Ergebnisse der übrigen Messungen aus neuerer Zeit sind alle *etwas höher.*

---

[16] W. Nernst, zitiert nach J. Sand.

[17] J. Sand, Z. physik. Chem. **48** (1904) 610 und **50** (1905) 465.

[18] W. A. Noyes und T. A. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1630.

[19] F. G. Soper, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2227.

[20] F. Giordani, Gazz. chim. Ital. **54** (1924) 844.

[21] F. H. Yorston, Pulp. Paper Mag. Canada **31** (1931) 374.

[22] H. T. S. Britton und E. N. Dodd, Faraday Soc. Trans. **29** (1933) 537.

[23] G. F. Davidson, Shirley Institute Memoirs **12** (1933) 1.

[24] J. W. Ingham und J. Morrison, J. chem. Soc. London **1933**, 1200.

[25] J. M. Gallart, Anales de la Soc. espan. de Fisica y Quimica **31** (1933) 422.

[26] A. Rius und V. Arnal, Anales de la Soc. espan. de Fisica y Quimica **31** (1933) 497.

Die Ermittlung von δ auf *kinetischem Wege* hat allein J. M. GALLART versucht, doch hält seine Arbeit einer Kritik *nicht* stand. Die Gleichungen (14), (15) und (17) finden sich — von einigen Druckfehlern abgesehen — auch bei GALLART, aber er macht von diesen Gleichungen keinen richtigen Gebrauch.

GALLART bereitete seine Reaktionsgemische aus Natriumhypochloritlösungen und Schwefelsäure. Sie bestanden somit aus $ClO' + HClO$, und in *solchen Lösungen* verläuft die Chloratbildung zunächst nach der Bruttoreaktion (I) und dem Zeitgesetze (6) bzw. (9), und sie ist in *jenem Zeitpunkte ein Maximum,* wo das *variable* v gerade halb so groß ist wie das *konstante* u. Die Maximalgeschwindigkeit ist also nur dann zu beobachten, wenn von *vornherein* $v > 0{\cdot}5\,u$ ist. Die Beobachtung der Maximalgeschwindigkeit sagt daher nur aus, daß *nunmehr* $v = 0{\cdot}5\,u$ geworden ist, sie steht aber in *keiner* Beziehung zu δ, denn für *jeden* Wert von δ ist für $v = 0{\cdot}5\,u$ die Geschwindigkeit ein Maximum.

In der Tat ermittelt GALLART die Konstante δ *nicht* aus kinetischen Messungen *allein,* sondern zieht auch das p_H seiner Reaktionsgemische heran. In Kenntnis des konstanten $[HClO]$, des aus der Analyse von Φ nach $[ClO'] = \Phi - u$ ermittelten Hypochlorits und des zugehörigen $[H']$ kann man aber das δ nach Gleichung (1) *direkt* berechnen, es *bedarf* also gar keiner kinetischen Messung mehr.

GALLART stellt eine *Reihe* von Reaktionsgemischen $ClO' + HClO$ verschiedener Zusammensetzung her und gibt für *jeden* Zeitversuch das zugehörige p_H und die aus Φ nach (15) berechnete „*Konstante*“ K dritter Ordnung an. Diese Konstante ist aber nach (14) nur dann konstant, wenn h konstant ist. Das h ist aber bei GALLART *nicht* konstant, sondern wird im Zuge der Reaktion oder mit abnehmendem v nach (11) *immer größer,* so daß auch K *nicht* konstant sein kann. Unerklärlicherweise findet aber GALLART das K konstant. Auch das von GALLART für jeden Versuch angegebene p_H kann *nicht* konstant sein. Wahrscheinlich ist das angegebene p_H das zu *Beginn* des Versuches gefundene.

Der *Gang der Konstante K dritter Ordnung* in Lösungen von $HClO$ und $NaClO$ läßt sich leicht ermitteln. In solchen Lösungen ist:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = k u^2 v \tag{60}$$

wo die FOERSTERsche Konstante k wirklich konstant, im Experimente annähernd konstant ist. J. M. GALLART setzt hingegen:

$$\frac{-d\Phi}{dt} = \frac{-dv}{dt} = K(u+v)^3 = K\Phi^3 \tag{61}$$

wo K *nicht* konstant sein kann, sondern *variabel* sein muß, wenn k konstant ist. Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$k u^2 v = K(u+v)^3. \tag{62}$$

Statt nach dem Maximum von K, können wir auch nach dem *Minimum* von $k:K$ fragen. Bezeichnet $x = v:u$, so können wir für (62) schreiben:

$$\frac{k}{K} = x^2 + 3x + 3 + x^{-1}, \tag{63}$$

und aus der Minimumsbedingung:

$$\frac{d\left(\frac{k}{K}\right)}{dx} = 2x + 3 - \frac{1}{x^2} = 0 \tag{64}$$

folgt die kubische Gleichung:

$$2x^3 + 3x^2 - 1 = 0 \tag{65}$$

mit der einzigen Wurzel:

$$x = v:u = 0{\cdot}5. \tag{66}$$

Daß für diesen Wert von x ein Minimum vorliegt, folgt aus:

$$\frac{d^2\left(\frac{k}{K}\right)}{dx^2} = 2 + \frac{2}{x^3} = 18 > 0. \tag{67}$$

Wenn daher zu Beginn der Reaktion $x > 0{\cdot}5$ ist, so nimmt das K zunächst *zu*, geht dann durch sein *Maximum*, um dann wieder *abzunehmen*. Sowie aber schon zu Beginn der Reaktion $x \leqq 0{\cdot}5$ ist, muß K von *vornherein abnehmen*.

Diese Forderung der Theorie haben wir an *unseren Messungen* 1 bis 6 überprüft. Weil in letzteren zu Beginn der Re-

aktion immer $x > 0{\cdot}5$ ist, gehen die Konstanten $K = k_3$ *alle* durch ein Maximum, dessen Lage durch den Strich | gekennzeichnet ist. In diesem Zeitintervall durchläuft, wie aus den Angaben von Φ und von v zu ersehen ist, das Verhältnis $x = v : u$ in der Tat den Wert $x = 0{\cdot}5$.

Es ist daher nicht klar, wie GALLART $K = k_3$ *konstant* finden konnte. Infolge der von ihm benutzten „Sprungformel" wird der Gang des Koeffizienten zwar etwas ausgeglichen, muß sich aber dennoch geltend machen [27].

Der *Maximalwert* von K läßt sich *berechnen*. Er ergibt sich nach (63) und (66) aus *unseren* Messungen zu:

$$K_m = \frac{k}{6{\cdot}75}. \tag{68}$$

Aus dem Werte $k = 1{\cdot}57$ (44) folgt somit $K_m = 0{\cdot}233$. Im Experimente wurde der etwas größere Wert $K_m \sim 0{\cdot}3$ beobachtet. Das rührt davon her, daß das k aus den *kleineren* Werten k_1 zu *Reaktionsbeginn* berechnet wurde, während K_m im Zeitpunkte fällt, wo k_1 wesentlich *größer* ist.

Das Maximum von K liegt für das Verhältnis $x = 0{\cdot}5$ vor und ist also von h und δ ganz unabhängig. GALLART interpoliert es aus seinen Messungen, bei welchen die Stunde als Zeiteinheit gewählt wurde, zu $K_m = 32{\cdot}9$. Für die Minute ist daher $K_m = 0{\cdot}55$, also nicht weit entfernt von unserem Befund. Bei einem einigermaßen flachen Maximum ist aber das zugehörige $h = 2\,\delta$ durch Interpolation nur ungefähr zu ermitteln. Aus GALLARTs Zahlen folgt die Einschließung:

$$10^8\,\delta = 7{\cdot}9 \text{ bis } 13{\cdot}4 \tag{69}$$

unter der Voraussetzung, daß die von ihm angegebenen K und h *synchrone* Werte, also etwa die Anfangswerte der einzelnen Zeitversuche sind. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich aus h, K und $\Lambda = 32{\cdot}9$ der Messungen von GALLART nach (23), (24), (25):

Übersicht 3.

$10^7\,h$	0·631	0·891	1·23	1·35	1·58	2·69	3·98	4·90	5·62
K	22	26	27·5	30·0	31·9	32·5	26·4	25·5	22
$10^7\,\delta$	1·035	1·144	1·433	1·266	1·161	1·730	0·095	−0·037	−0·638

[27] Vgl. A. SKRABAL, Mh. Chem. **35** (1914) 1193; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **123** (1914) 689.

Als Differenz ergeben sich die letzten Werte ungenau, ja sogar negativ. Zieht man zur Mittelung *alle* heran, was vollauf gerechtfertigt ist, so ergeben die Messungen von GALLART:

$$\delta = 8{\cdot}0 \cdot 10^{-8}, \tag{70}$$

also einen Wert, der von unserem Ergebnis (49) nicht weit entfernt ist.

Damit ist aus den Messungen von GALLART alles herausgeholt, was aus ihnen herausgeholt zu werden vermag.

Über die Stabilität der *drei Hypohalogenite* in ihrer Abhängigkeit von p_H liegen einige kursorische Versuche von R. M. CHAPIN [28] vor. Ein gesichertes Ergebnis hinsichtlich der Dissoziationskonstanten der drei unterhalogenigen Säuren ist aus diesen Versuchen nicht zu errechnen. Tiefer schürfen C. F. PRUTTON und S. H. MARON [29] in einer Untersuchung über die *Hypobromitreaktion,* die von einer von H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER [30] ausgesprochenen Auffassung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Bromat sowohl aus Brom als auch aus Hypobromit ihren Ausgang nimmt. Das wesentliche Ergebnis der Messungen von PRUTTON und MARON ist die Verifizierung der Gleichung (33) an der Hypobromitreaktion über den Bereich von $p_H = 6{\cdot}4$ bis $7{\cdot}8$. Wir wollen auf diese Messungen später zurückkommen. Vorläufig sei nur betont, daß der Gültigkeitsbereich des FOERSTERschen Zeitgesetzes bei der Hypobromitreaktion sicher noch enger umgrenzt ist als bei der Hypochloritreaktion.

Zusammenfassung.

Es wurde auf kinetischem Wege die Konstante δ der elektrolytischen Dissoziation der unterchlorigen Säure für 25° ermittelt. Die bei *geringer* Chlorionkonzentration gemessenen Reaktionen sind die Bruttovorgänge:

$$ClO' \rightarrow \frac{2}{3} Cl' + \frac{1}{3} ClO_3' \tag{I}$$

$$HClO \rightarrow H^{\cdot} + \frac{2}{3} Cl' + \frac{1}{3} ClO_3'. \tag{II}$$

[28] R. M. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2211.

[29] C. F. PRUTTON und S. H. MARON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1652.

[30] H. A. LIEBHAFSKY und B. MAKOWER, J. physic. Chem. **37** (1933) 1037.

In einer Lösung von NaClO und HClO ist zunächst (I) Bruttovorgang. Er erfolgt nach den klassischen Untersuchungen von F. FOERSTER und seiner Schule nach dem Zeitgesetze:

$$\frac{-d[\mathrm{ClO'}]}{dt} = k[\mathrm{HClO}]^2[\mathrm{ClO'}]. \qquad (1)$$

Es wurde überprüft und bestätigt. Die Konstante hat den Wert $k = 1{\cdot}57$ für die Temperatur 25°, die Minute und Mole je Liter.

Aus dieser Zeitgleichung folgt für konstante Acidität $[\mathrm{H'}] = h$ das *allgemeine Zeitgesetz dritter Ordnung:*

$$\frac{-d\{[\mathrm{ClO'}]+[\mathrm{HClO}]\}}{dt} = \frac{k\delta h^2}{(h+\delta)^3}\{[\mathrm{ClO'}]+[\mathrm{HClO}]\}^3. \qquad (2)$$

Messungen bei *verschiedenem h* ergaben im Mittel $\delta = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$.

Ist h gegenüber δ verschwindend klein, so degeneriert das allgemeine Zeitgesetz zu:

$$\frac{-d[\mathrm{ClO'}]}{dt} = \frac{kh^3}{\delta^3}[\mathrm{ClO'}]^3 = K_1 h^2 [\mathrm{ClO'}]^3 \qquad (3)$$

Im Mittel wurde gefunden $K_1 = 4{\cdot}4 \cdot 10^{14}$.

Ist andererseits δ verschwindend klein gegenüber h, so entartet die Gleichung (2) zu:

$$\frac{-d[\mathrm{HClO}]}{dt} = \frac{k\delta}{h}[\mathrm{HClO}]^3 = \frac{K_2}{h}[\mathrm{HClO}]^3. \qquad (4)$$

Es wurde gefunden $K_2 = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$.

Aus den Koeffizienten k in (1), K_1 in (3) und K_2 in (4) berechnet sich für die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure:

$$\delta = \sqrt{\frac{k}{K_1}} = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-8} \qquad (5)$$

$$\delta = \frac{K_2}{k} = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \qquad (6)$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{K_2}{K_1}} = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-8} \qquad (7)$$

und als *Generalmittel* aus allen vier Werten:

$$\delta = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}. \qquad (8)$$

Sowohl das Zeitgesetz (1) als auch die aus letzterem folgenden Zeitgleichungen (2), (3) und (4) sind „Grenzzeitgesetze" von begrenztem Gültigkeitsbereich. So wurde gefunden, daß *Chlorion* beschleunigt. Daher wurden die Koeffizienten aus den Anfangswerten der Messungen berechnet, weil die Chlorionkonzentration zu Reaktionsbeginn am kleinsten ist. Überdies ist die „Elektrolytwirkung" eine erhebliche. Aus diesen Gründen können die für δ ermittelten Werte nur auf größenordnungsmäßige Richtigkeit Anspruch erheben. Sie erscheinen dafür aber über einen Bereich von fünf Zehnerpotenzen der Acidität verifiziert.

Schließlich wäre zu bemerken, daß das Ergebnis unserer Messungen ganz unabhängig davon ist, welchen „Reaktionsmechanismus" man der FOERSTERschen Zeitgleichung zugrundelegen mag. Die Herleitung der Dissoziationskonstante aus den kinetischen Messungen ist also hypothesenfrei und rein heuristisch.

Die thermische Polymerisation von Styrol

Von

W. Jorde

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

In der letzten Zeit wurde der Mechanismus von Polymerisationsreaktionen einer eingehenden Analyse unterworfen[1]. Dabei stellte sich die Notwendigkeit heraus, durch Vermehrung des experimentellen Materials und vor allem durch Verfeinerung der Versuchsbedingungen einen tieferen Einblick in den Verlauf der einzelnen Abschnitte dieser Reaktionen zu erlangen. Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der früher aus diesem Institut erschienenen Veröffentlichungen[2]; eine theoretische Folgerung aus den Versuchen wird für eine später erscheinende Arbeit vorbehalten.

Bei den hier mitgeteilten Beobachtungen wurde nicht mehr mit der reinen Substanz gearbeitet, da die Untersuchung von Lösungen viel übersichtlichere Verhältnisse schafft. Im Vergleich mit reinem Styrol tritt in Lösungen eine nur mäßige Zunahme der Viskosität auf, so daß hier der Einfluß der Zähigkeit auf die Beweglichkeit der Moleküle sicherlich herabgesetzt ist und nicht so sehr in die Waagschale fällt. Als Lösungsmittel wurde stets Toluol genommen; die Beobachtung der Polymerisationsgeschwindigkeit in anderen Lösungsmitteln ist an dieser Stelle bereits erschienen[3].

Durchführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Monostyrol verwendet, das in bekannter Art mit Hydrochinon stabilisiert aufbewahrt wurde;

[1] W. Chalmers, Can. J. Res. **7** (1932) 113; J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912. — H. Dostal u. H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299; Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54. — H. Dostal, Mh. Chem. **67** (1935) 1, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **144** (1935) 575; Mh. Chem. **67** (1935) 63, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **144** (1935) 637. — G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187 usw.

[2] H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. — H. Dostal u. R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 417.

[3] J. W. Breitenbach u. R. Rudorfer, Mh. Chem., **70** (1937) 37, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 37.

dieses wurde uns vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen in größerer Menge überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen möchten.

Das etwas gelbliche Rohprodukt wurde zunächst dreimal im Vakuum unter Verwendung einer hohen Kolonne im Stickstoffstrom langsam fraktioniert. Der hiebei verwendete Stickstoff war einer Bombe entnommen und wurde durch zwei Rieselwaschflaschen mit konz. Schwefelsäure und schließlich durch zwei Ausfriergefäße, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden, geleitet. Der so gereinigte Stickstoff ist zwar nicht absolut sauerstofffrei, wurde aber zunächst für die folgenden Versuche verwendet. Jener Anteil des Styrols, der zu den folgenden Versuchen diente, destillierte bei 10 *mm* Hg-Druck zwischen 34·50—34·60° C.

Zur Reinigung des Toluols für unsere Versuche wurden 2 *l* Handels-Toluol pur. zweimal mit je 250 cm^3 Schwefelsäure (d= 1·80) je 6 Stunden kräftig durchgerührt (wobei sich die Schwefelsäure das erste Mal tief orangebraun färbte) und im Scheidetrichter getrennt. Das Toluol wurde dann mit Wasser, Lauge, und wieder mit Wasser ausgeschüttelt, über fester Kalilauge einige Tage getrocknet, dann 1 Stunde mit Natriummetall unter Rückfluß gekocht und schließlich dreimal im Stickstoffstrom fraktioniert. Es zeigte ein Siedeintervall von 108·62—108·76° C 746 *mm* Hg-Druck.

Die Bestimmung des Polymergehaltes erfolgte nach der Destillationsmethode, die wir schon in einer früheren Arbeit genauer beschrieben haben[4]. Daneben wurde aber auch noch ein zweites Verfahren verwendet, und zwar die Beobachtung der Refraktion während der Polymerisation. Dies hat vor der Destillationsmethode den großen Vorteil der raschen Durchführbarkeit, jedoch läßt die Genauigkeit zu wünschen übrig. Die Änderung des Brechungsindex beträgt nämlich bei einer Konzentration von 1 Mol Styrol in vier Molen Toluol pro 1 % Zunahme an Polystyrol bloß 0·0001, entspricht also ungefähr einer Änderung des Winkels im Ausmaße von 1·5 Minuten. Diese geringe Änderung des Brechungswinkels verlangt sehr genaues Messen und sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur; die in unserem Instrument erreichte Ablesegenauigkeit war ungefähr 0·5 Minuten. Bei jeder Polymerbestimmung wurde der Brechungswinkel einige Male abgelesen und daraus der Mittelwert genommen; die Werte

[4] H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275—91.

der Winkel lagen immer innerhalb 1 Minute, so daß der Polymergehalt auf ca. 0·7% genau angegeben werden kann. Die Bestimmungen bei Beginn der Polymerisation wurden stets nach der Destillationsmethode durchgeführt, weil dieser Bereich für die Feststellung einer Induktionsperiode besonders wichtig ist und daher so exakt als möglich durchgemessen werden mußte. Die hier mitgeteilten Messungen verfolgten das Ziel, den Einfluß von verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen. Neben der Temperaturabhängigkeit untersuchten wir den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration und des Luftsauerstoffs. Bezüglich der experimentellen Durchführung der Versuche in Stickstoffatmosphäre ist noch zu ergänzen: die unter Stickstoff destillierten Substanzen wurden im gewünschten Verhältnis gemischt in die Versuchsröhren eingefüllt. Durch das verjüngte Rohrende wurde mittels Kapillare eine Minute lang ein wie oben gereinigter Stickstoffstrom durchgeleitet; da der Raum oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ca. 10 cm^3 betrug, konnte man sicher sein, daß der Luftsauerstoff in dieser Zeit verdrängt wird. Das Kapillarrohr wurde dann teilweise herausgezogen und unter weiterem Durchperlen von Stickstoff die Röhre zugeschmolzen.

Schließlich verfolgten wir noch den Polymerisationsprozeß in Reaktionsgefässen aus Thüringerglas und aus Jenaer-Geräteglas. Die Reinigung der Gefässe erfolgt bei den ersten Beobachtungen durch halbstündiges Ausblasen mit Wasserdampf und nachheriges Trocknen bei 160° durch 20 Stunden; später wurden die Reaktionsröhren 24 Stunden mit alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nachher fünfmal mit Leitungswasser und schließlich zweimal mit destilliertem Methanol ausgewaschen und dann 3 Stunden bei 160° getrocknet. Mit Ausnahme der Messung bei 98·2°, die in einem Wasserdampftrockenschrank erfolgte, wurden alle Beobachtungen in einem Ölthermostaten ausgeführt; die Temperaturkonstanz war eine recht gute und erreichte immer $\pm 0{\cdot}2°$, oft sogar $\pm 0{\cdot}05°$.

Meßergebnisse.

Zunächst wurden mit einer Lösung, welche 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol enthielt (entspricht einer Konzentration von 22·03% Styrol in Toluol) bei 98·2° bzw. 100° drei Vergleichsserien durchgemessen, wobei die Gehaltbestimmung an Polystyrol sowohl refraktometrisch als auch nach der Destillationsmethode

erfolgte. Die Versuchsbedingungen bei diesen drei Serien waren folgende:

I: bei 98·2°; d. Lsg. in Gefässen a. Thür. Glas, a. d. Luft eingeschm.
II: „ 100·0°; „ „ „ „ „ „ „ unter N_2 „
III: „ 100·0°; „ „ „ „ „ Jenaer „ „ N_2 „

I			II			III		
t	%	*n*	*t*	%	*n*	*t*	%	*n*
2	1·60	1·50625	1	0·02	1·50625	1	0·43	1·50598
3	3·54	1·50632	2	0·42	1·50640	2	1·15	1·50589
4	4·93	1·50666	4	1·99	1·50641	3	2·27	1·50640
5	6·73	1·50690	8	3·52	1·50677	6	4·10	1·50647
6	8·47	1·50710	13	5·68	1·50681	10	6·99	1·50675
8	10·71	1·50722	20	10·54	1·50713	16	10·51	1·50743
12	13·81	1·50746	35	15·96	1·50786	24	13·26	1·50764
24	21·85	1·50821	72	27·54	1·50897	48	21·90	1·50847
29	22·80	1·50828				96	34·1	1·50955
48	29·40	1·50868				120	41·4	1·51035

In diesen Tabellen bedeutet *t* die Versuchsdauer in Stunden, % den Prozentgehalt der einzelnen Proben an Polystyrol und *n* den Brechungsindex der Proben für die Natriumlinie bei 20° C.

Graphische Zusammenstellung dieser drei Serien (wobei zum Vergleich noch eine Kurve von reinem Styrol ohne Lösungsmittel bei 98·2° polymerisiert eingezeichnet wurde (IV)):

Fig. 1. Polymerisation von Styrol in Lösung bei 100°. 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

Wie aus den Kurven zu ersehen ist, kann ein besonders großer Einfluß bezüglich Reaktionsgefäßen aus verschiedenem

Glas nicht festgestellt werden (Serie II und III), wohl aber ist der Einfluß des Luftsauerstoffs als beschleunigender Faktor auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ein beträchtlicher.

Die graphische Zusammenstellung der n_D^{20}-Werte von Gemischen aus monomeren und polymeren Styrol in Toluollösung bei der Konzentration 1 Mol Styrol in vier Molen Toluol, die aus diesen drei Serien gewonnen wurden, ergibt folgendes Bild:

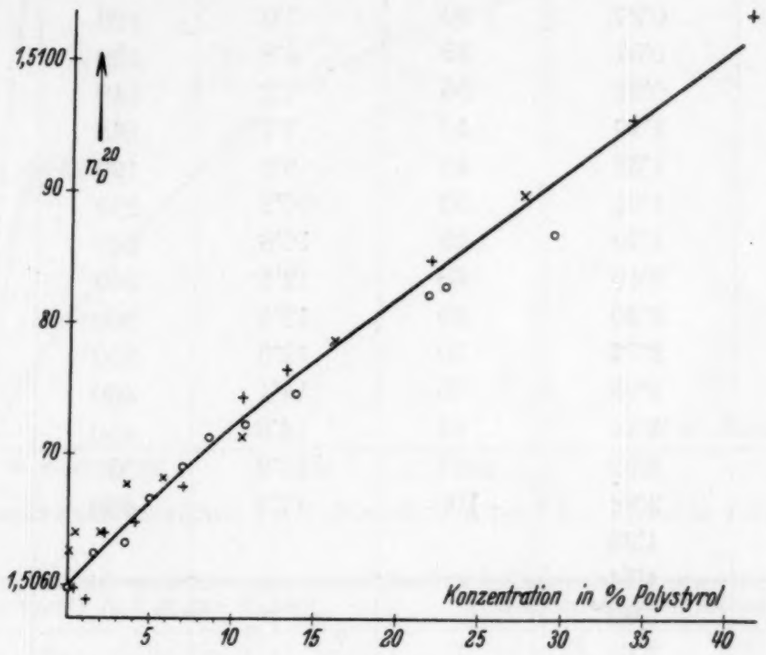


Fig. 2. Brechungsindex n_D^{20} während der Polymerisation bei 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

Mit Hilfe der in der graphischen Darstellung als Mittelwert gezogenen Kurve wurde für die späteren Experimente der Prozentgehalt an Polystyrol bei den einzelnen Beobachtungen gewonnen.

Die nun folgenden Messungen, die von jetzt an nur mehr in Reaktionsgefässen aus Jenaerglas ausgeführt wurden — wobei die Reinigung mit alkoholischer Salzsäure w. o. beschrieben erfolgte — zeigen die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Beobachtungen wurden in Ölthermostaten von $80{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1^0$, $100{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2^0$ und $120{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2^0$ durchgeführt. Bei niederem Polymergehalt erfolgte die Gehaltbestimmung an Polystyrol durch Destillation, bei höherem durch Refraktion. Da bei jeder der genannten Temperaturen insgesamt 50 Beobachtungen vorliegen, geben wir der Übersichtlichkeit halber nur bei einer Temperatur (u. zw. bei 80°) die refraktometrische Wertbestimmung von Polystyrol an, um sich von der Brauchbarkeit der Methode überzeugen zu können. Bei jeder der genannten Tempe-

raturen sind jedoch die Anfangspunkte, die durch Destillation bestimmt wurden, zahlenmäßig angeführt.

Versuch bei 80°					
Durch Destillation		Durch Refraktion			
t	%	t	%	t	%
2	0·19	28	6·0	110	19·1
3	0·27	30	7·0	120	20·7
4	0·51	32	6·8	130	21·7
5	0·92	36	7·3	140	23·0
6	1·19	40	7·7	165	26·0
7	1·52	45	9·2	190	28·1
8	1·61	50	10·2	215	29·9
9	1·79	55	10·8	240	30·8
10	2·10	60	12·1	265	31·9
11	2·30	65	12·4	300	33·6
12	2·73	70	13·3	350	35·5
13	2·93	75	14·1	400	37·1
14	3·44	81	14·8	450	39·0
15	3·59	91	15·9	525	41·3
16	3·82	100	17·7	600	44·0
18	4·39				
20	4·74				
22	5·29				
24	5·61				
26	5·99				

Versuch bei 100°				Versuch bei 120°	
t	%	t	%	t	%
0·5	0·39	2·75	3·50	20 Min.	1·66
0·75	0·56	3·0	4·00	30 „	2·45
1·0	0·85	3·5	4·57	40 „	3·11
1·25	1·30	4·0	4·83	50 „	3·95
1·5	1·64	4·5	5·45	60 „	4·59
1·75	1·96	5·0	6·05	70 „	5·38
2·0	2·30	5·5	6·33	80 „	6·05
2·25	2·48	6·0	6·90	90 „	6·80
2·5	3·02	6·5	7·53		

Zur Veranschaulichung bringen wir auch von diesen drei Serien die graphische Darstellung.

Um den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen, führten wir Beobachtungen bei einer Konzentration von 1 Mol Styrol in 8·00 Molen

bzw. auch 16·00 Molen Toluol durch. Bei beiden Konzentrationen wurden zwei Parallelbestimmungen durchgeführt, wobei die Gehaltbestimmung an Polystyrol stets nach der Destillationsmethode erfolgte. Die Versuchstemperatur war $100 \pm 0{\cdot}2^0$.

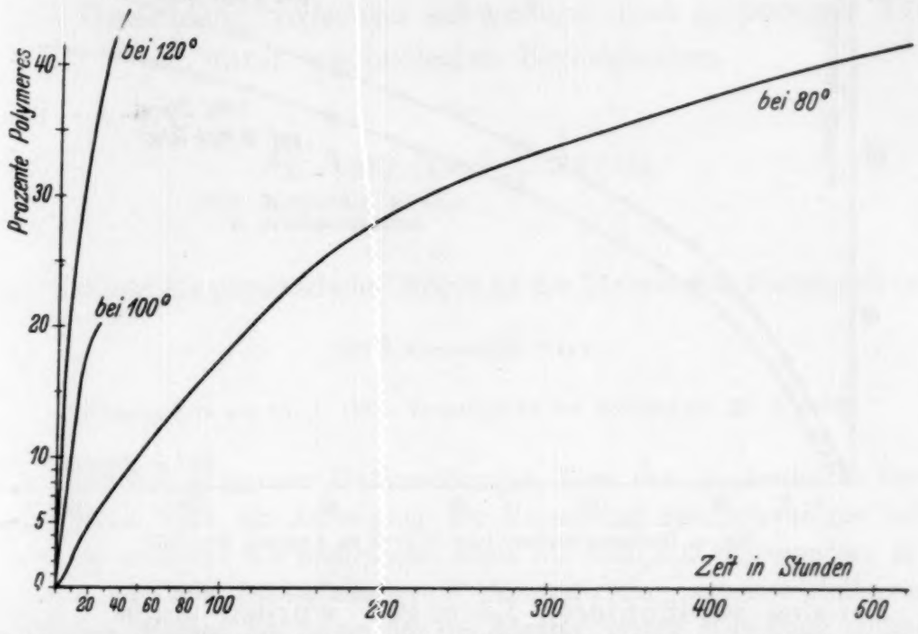


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Polymerisation bei 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

1 Mol Styrol in 8 Molen Toluol				1 Mol Styrol in 16 Molen Toluol			
t	%	t	%	t	%	t	%
1	0·50	1	0·48	1	0·11	1	0·09
2	1·26	2	1·41	2	0·26	2	0·37
3	2·08	3	2·24	3	0·69	3	1·03
4	2·83	4	3·14	4	1·16	4	1·73
6	4·63	6	4·81	6	2·60	6	2·99
8	6·09	8	6·37	8	3·90	8	4·82
10	7·38	10	7·62	10	5·58	10	5·98
12	8·73	24	14·64	12	6·96	12	7·10
15	10·50	35	17·49	15	8·41	24	12·24
20	12·66	50	20·65	20	10·34	35	15·12
25	14·80			25	12·04	50	18·11
30	16·06			30	13·45		
40	18·40			40	15·65		
53	21·12			53	18·73		
60	22·38			60	19·65		
70	24·00			70	21·19		
80	25·53			80	22·70		
100	28·50			100	24·94		
120	31·15			120	26·80		
150	34·76			150	28·80		

Wie aus der folgenden graphischen Darstellung zu entnehmen ist, zeigen die Kontrollkurven innerhalb der Fehlergrenze eine gute Übereinstimmung.

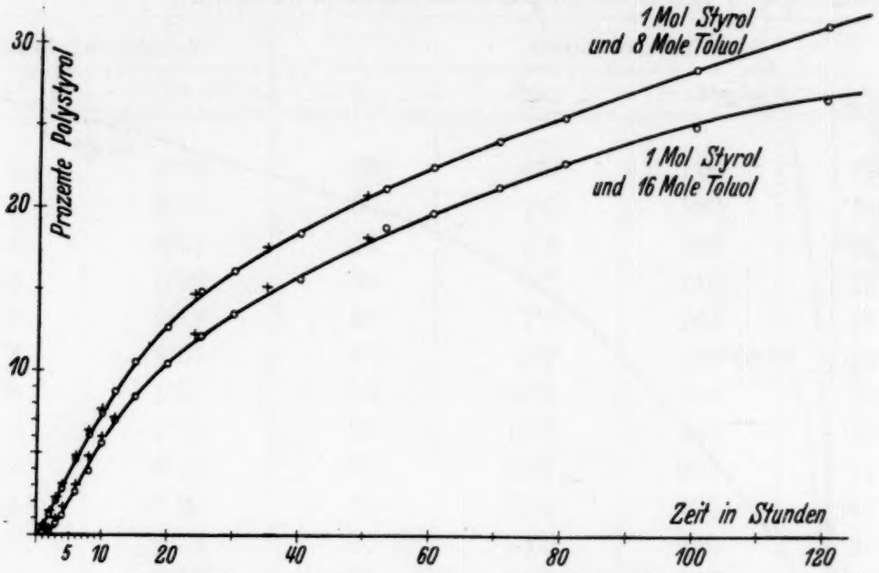


Fig. 4. Polymerisation von Styrol in Lösung bei 100°.

Bei den verdünnteren Lösungen wurden auch Viskositätsmessungen zur Bestimmung der Kettenlänge durchgeführt; bei beiden Konzentrationen ist vom Beginn der Polymerisation an ein geringes Anwachsen der Kettenlänge festzustellen. In einer Lösung von 1 Mol Styrol und 8 Molen Toluol steigt die Kettenlänge von rund 660 auf 820 Glieder und in der Lösung von 1 Mol Styrol und 16 Molen Toluol von rund 400 auf 520 an. Diese Werte stellen jedoch nur eine Abschätzung der Größenverhältnisse dar; weitere Versuche in dieser Hinsicht sind im Gange.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. Mark für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. R. Raff für seine Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion

II. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure unter wechselnden Bedingungen

Von

E. Abel und J. Proisl

korr. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Institute für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion wird die Aufteilung der Umsetzung von schwefliger mit salpetriger Säure zwischen die Richtungen nach NO und N_2O insbesondere in ihrer Abhängigkeit von der Schwefelsäure-(H^+-)Konzentration experimentell verfolgt. Die Ergebnisse werden im Sinne des in unserer ersten Mitteilung enthaltenen Versuches einer Deutung des hier obwaltenden Mechanismus diskutiert.

Im Zuge unserer Untersuchungen, die der Frage gelten, wie weit nach den hier experimentell zugänglichen Methoden der chemischen Kinetik ein Einblick in den Mechanismus der Bleikammerreaktion zu gewinnen wäre, haben wir uns zunächst der Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure zugewendet, da es wohl sehr wahrscheinlich letztere — bzw. eine ihrer „Gleichgewichtsformen" — ist, die in den Mechanismus der Schwefelsäurebildung entscheidend eingreift.

Unsere erste Mitteilung[1] befaßte sich mit dem Verhalten dieser beiden Partner in Gegenwart von rund 0·9 *n* H_2SO_4. Unter diesen Bedingungen reagiert salpetrige Säure mit SO_2[2] in doppelter Weise, in Richtung ihrer Reduktion einerseits zu NO, andererseits zu N_2O:

$$SO_2 + 2\,HNO_2 = SO_3 + 2\,NO + H_2O \qquad (a)$$

$$2\,SO_2 + 2\,HNO_2 = 2\,SO_3 + N_2O + H_2O, \qquad (b)$$

wobei das Aufteilungsverhältnis der beiden Reduktionsprodukte

[1] S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*), **144** (1935) 138; Mh. Chem. **66** (1935) 6; (im Folgenden mit I bezeichnet). Vgl. auch E. Abel, Z. Elektrochem. **39** (1933) 34.

[2] Bezüglich der Formulierung vgl. I, Anm. 37.

je nach Versuchslage alle Werte zwischen 0 und ∞ anzunehmen vermag. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses — bei der großen Schnelligkeit des Gesamtablaufes bezogen auf Reaktionsende (Aufbrauch des unterschüssigen Partners) — war eine recht umfängliche Apparatur nötig (vgl. I, Abschn. IV), die wir im Wesen auch bei den nachfolgenden Versuchen beibehielten.

Als wesentlichstes Merkmal der genannten Reaktionsgabelung konnte festgestellt werden, daß unter den angeführten Bedingungen die Umsetzung umso weitgehender in Richtung von NO erfolgt, je niedriger die Konzentration an salpetriger Säure ist, und je größer ihr Überschuß gegenüber schwefliger Säure.

An Hand dieses Ausbeuteergebnisses sind wir einem Deutungsversuch, betreffend den hier obwaltenden Reaktionsmechanismus, nähergetreten. Er führt zu der Vermutung, daß der Primärvorgang Oxydation von SO_2 zu SO_3 unter Reduktion von HNO_2 zu HNO („Nitroxyl"; s. I, Abschn. VI) sei, welches Zwischenprodukt in zweifacher Richtung zu reagieren vermag, einerseits unter bimolekularem Selbstzerfall zu N_2O, andererseits in monomolekularer Ordnung unter Umsetzung mit HNO_2 zu NO, wobei der letztere Vorgang zu einem Anteil selbst wieder eine Reaktionenfolge bilden muß, deren geschwindigkeitsbestimmende Stufe HNO_2 als Partner nicht zu enthalten scheint; welche diese Stufenfolge im einzelnen wäre, mußte vorerst unentschieden bleiben.

Inzwischen haben wir unsere Versuche in mehrfacher Richtung fortgesetzt. Vor allem war — schon allein in Rücksicht auf den Kammerprozeß — die Abhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses von der Schwefelsäurekonzentration festzustellen. Wir suchten diesbezüglich ein weites Gebiet zu umspannen, wobei wir — im Sinne unseres Arbeitsprogrammes — in Richtung steigender Konzentration vorerst nicht weiter zu gehen trachteten, als dies mit unserer Absicht, Bildung von Nitrosylschwefelsäure zunächst auszuschließen, verträglich erschien. So wählten wir — unter Einräumung eines gewissen „Sicherheitsintervalles" [3] — als obere Grenze Schwefelsäure von 50·0 Gew.% H_2SO_4 (rund 41° Be, Dichte 1·40), entsprechend einem Gehalte von 7·1 Molen H_2SO_4/L (14·2 n)[4]. Nach der anderen Seite gingen wir mit der

[3] Vgl. z. B. E. Berl u. H. H. Saenger, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931) 113.

[4] Da die Versuchsanordnung (vgl. I, Abschn. IV) Verdünnung der Schwefelsäure bedingt, so mußte die Beschickung der Apparatur naturgemäß mit höher konzentrierter (etwa 70%iger) Säure erfolgen; ein durch die Mischungswärme hervorgerufener Temperaturanstieg (über Zimmertemperatur) konnte durch ent-

Tabelle 1[5].

Vers. Nr.[6]	(H_2SO_4) Aequ./L	$(H_2SO_4)_m$ Aequ./L	$(HNO_2)\cdot10^3$	$(SO_2)\cdot10^3$	φ	N_2O Millimole/L	β_∞	(β_∞)
101	0·010	0·0105	5·0	0·5	10·0	[7]	—	(0·80)[8]
99		0·011	5·0	1·0	5·0	[7]	—	0·90
100		0·011	5·0	1·0	5·0	[7]	—	0·84
97		0·012	40·0	2·0	20·0	0·74	0·74	—
98		0·0125	100	2·5	40·0	0·89	0·71	—
96	0·100	0·105	40·0	1·33	30·0	0·31	0·47	—
95		0·102	40·0	2·0	20·0	0·53	0·53	—
94		0·100	40·0	5·0	8·0	1·65	0·66	—
80	14·2		5·0	2·5	2·0	0·00	0·00	—
79			5·0	5·0	1·0	0·097	0·074	0·054
81			40·0	2·0	20·0	0·06	0·06	—
74			40·0	5·0	8·0	0·48	0·19	—
73			40·0	20·0	2·0	3·88	0·39	0·30
75			40·0	40·0	1·0	8·50	0·60	0·59
83			100	2·0	50·0	0·18	0·18	—
84			100	4·0	25·0	0·46	0·23	—
82			100	5·0	20·0	0·79	0·32	—
78			100	10·0	10·0	2·27	0·45	0·45
77			100	20·0	5·0	5·05	0·50	0·48
76			100	50·0	2·0	14·3	0·58	0·53
85			100	50·0	2·0	15·6	0·62	0·57
88			300	5·0	60·0	0·61	0·24	—
87			300	12·0	25·0	2·38	0·40	—
86			300	100·0	3·0	32·2	0·65	0·60

sprechende Kühlung der Mischungskomponenten in leicht berechenbarer Weise hintangehalten werden.

[5] (HNO_2) bzw. (SO_2) sind die analytischen Anfangskonzentrationen (Mol/L) von salpetriger bzw. schwefliger Säure im Reaktionsgemisch; φ ist das bezügliche Konzentrationenverhältnis, N_2O die Anzahl Millimole Stickoxydul, die pro L unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhalten wurde. α und β bedeuten die Ausbeuten an NO und N_2O, bezogen auf die zu Reaktionsende verbrauchten Mole schwefliger Säure; diese war bei allen hier wiedergegebenen Versuchen — mit Ausnahme von Nr. 79 und Nr. 75 — im Unterschuß zugegen; α_∞ und β_∞ sind diese Ausbeuten, wie sie nach Reaktionsende im Wege der Gasanalyse zur Beobachtung gelangten ($\alpha_\infty+\beta_\infty=1$), (β_∞) bezeichnet die — gegenüber β_∞ im allgemeinen weniger verläßliche — Angabe nach der Permanganattitration (vgl. I. Abschn. IV).

[6] Die Numerierung schließt sich der entsprechenden in I an.

[7] Aufsammlung und Analyse des Gases sind hier in Hinblick auf dessen geringes Ausmaß mit allzu großer Unsicherheit behaftet.

[8] Geklammert, weil auch die $KMnO_4$-Methode hier einigermaßen unsicher ist; vgl. die vorstehende Anmerkung.

Schwefelsäurekonzentration soweit hinab, als es das Ziel, die Ergebnisse möglichst durchsichtig zu gestalten, erlaubte. Die Bildung von H_2SO_4 im Reaktionsprozeß läßt in dieser Hinsicht Vorlage von etwa 0·01 *n* H_2SO_4 so ziemlich als unterste Grenze erscheinen.

Die vorstehende Tabelle 1, die sich in Anordnung und Bezeichnung der Tabelle 4 in I anschließt, gibt die Zusammenstellung der bezüglichen Ergebnisse.

Die in Tabelle 1 enthaltenen Daten — zum Teil zusammengehalten mit den bezüglichen Ergebnissen aus I (Tabelle 4) für 0·9 *n* Schwefelsäure — sind in den Figuren 1—3 graphisch wiedergegeben. Für das konzentrierte System ($(H_2SO_4)=14{\cdot}2$ *n*)

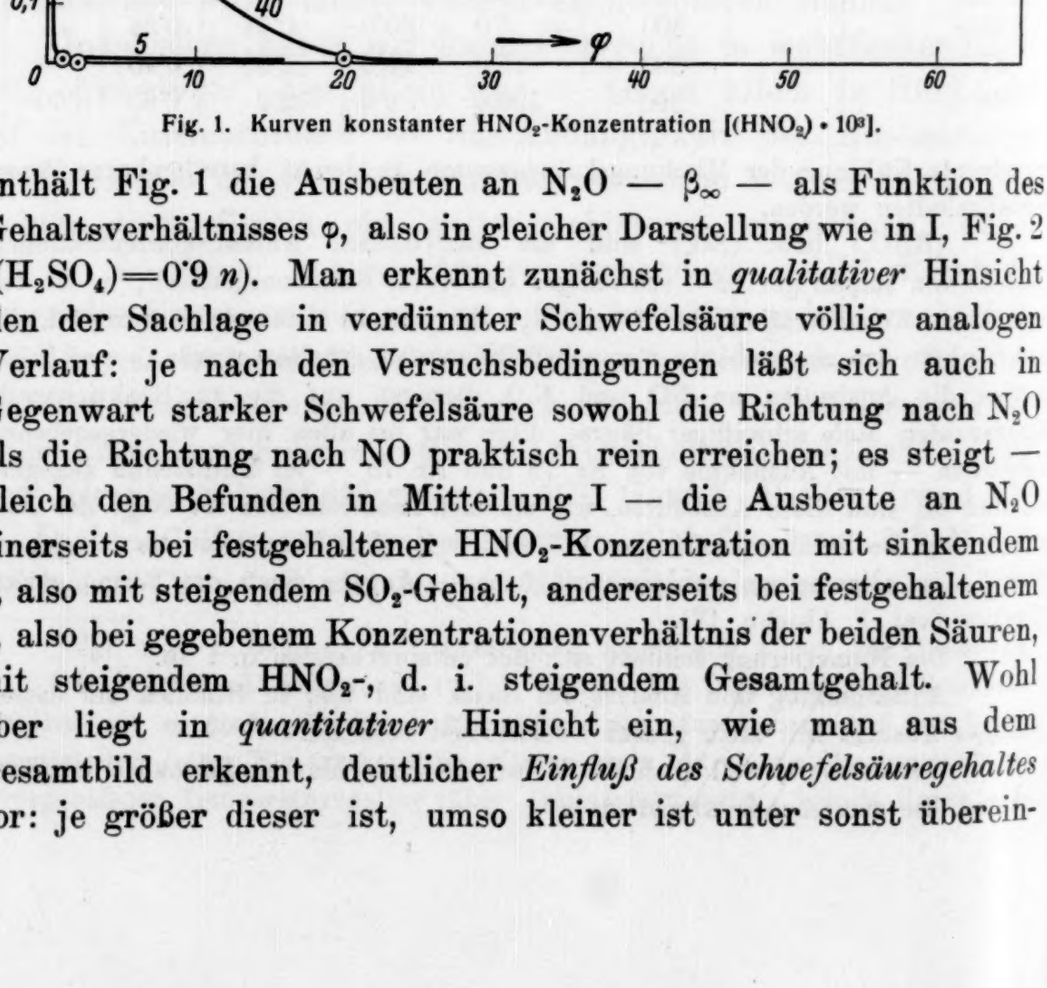


Fig. 1. Kurven konstanter HNO_2-Konzentration [$(HNO_2) \cdot 10^3$].

enthält Fig. 1 die Ausbeuten an N_2O — β_∞ — als Funktion des Gehaltsverhältnisses φ, also in gleicher Darstellung wie in I, Fig. 2 ($(H_2SO_4)=0{\cdot}9$ *n*). Man erkennt zunächst in *qualitativer* Hinsicht den der Sachlage in verdünnter Schwefelsäure völlig analogen Verlauf: je nach den Versuchsbedingungen läßt sich auch in Gegenwart starker Schwefelsäure sowohl die Richtung nach N_2O als die Richtung nach NO praktisch rein erreichen; es steigt — gleich den Befunden in Mitteilung I — die Ausbeute an N_2O einerseits bei festgehaltener HNO_2-Konzentration mit sinkendem φ, also mit steigendem SO_2-Gehalt, andererseits bei festgehaltenem φ, also bei gegebenem Konzentrationenverhältnis der beiden Säuren, mit steigendem HNO_2-, d. i. steigendem Gesamtgehalt. Wohl aber liegt in *quantitativer* Hinsicht ein, wie man aus dem Gesamtbild erkennt, deutlicher *Einfluß des Schwefelsäuregehaltes* vor: je größer dieser ist, umso kleiner ist unter sonst überein-

Tabelle 2.

φ	$(HNO_2)\cdot 10^3$	$(SO_2)\cdot 10^3$	β_∞ (H_2SO_4)	
			0·9 *n*	14·2 *n*
2·0	300	150	0·86	0·70
	100	50·0	0·83	0·58
	40·0	20·0	0·80	0·39
	5·0	2·5	0·70	0·02
10·0	300	30·0	0·63	0·54
	100	10·0	0·58	0·40
	40·0	4·0	0·48	0·17

stimmenden Bedingungen (gleiche HNO_2- und SO_2-Konzentration) die N_2O-Ausbeute β_∞ (vgl. Fig. 2), und weiterhin, desto schneller sinkt diese letztere bei festgehaltenem φ mit sinkendem Gehalt der Partner (Tab. 2; die Ausbeutezahlen sind graphischer Interpolation entnommen).

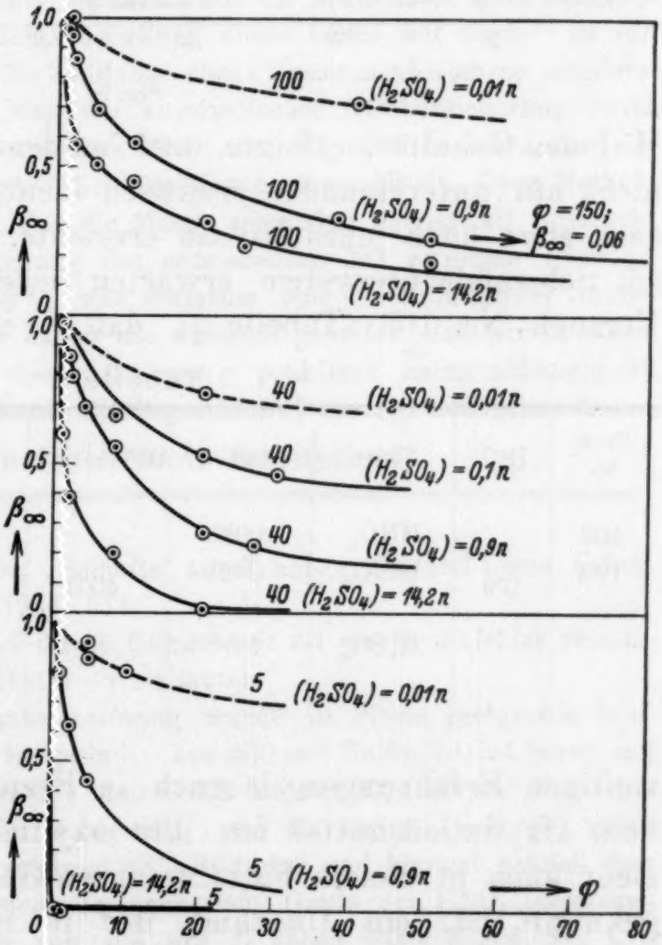


Fig. 2. Kurven konstanter HNO_2-Konzentration $[(HNO_2)\cdot 10^3]$.

Dieses letztere Verhalten, das sich auch dahin ausdrücken läßt, daß sich mit abnehmender H_2SO_4-Konzentration die (gegen φ aufgetragenen) Kurven gleichen HNO_2-Gehaltes einander nähern, ließ vermuten, daß diese Kurven, deren Auseinanderstreben noch in 0·9 *n* H_2SO_4 unsere seinerzeitigen Überlegungen (vgl. I, Abschn. VI) notwendig wesentlich beeinflußte, in äußerst verdünnter Schwefelsäure praktisch zusammenfallen; Fig. 3 zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Wesentlich dabei erschien uns die Frage, ob dieses Verhalten auf einen spezifischen Schwefelsäure- oder auf einen gene-

rellen Aciditäts-(H^+-Ionen-)Einfluß zurückzuführen sei; daß *letzteres* zutrifft, erkennt man aus Versuchen, bei denen die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure nicht in schwefelsaurem, sondern in salpetersaurem bzw. perchlorsaurem Medium (gleichen

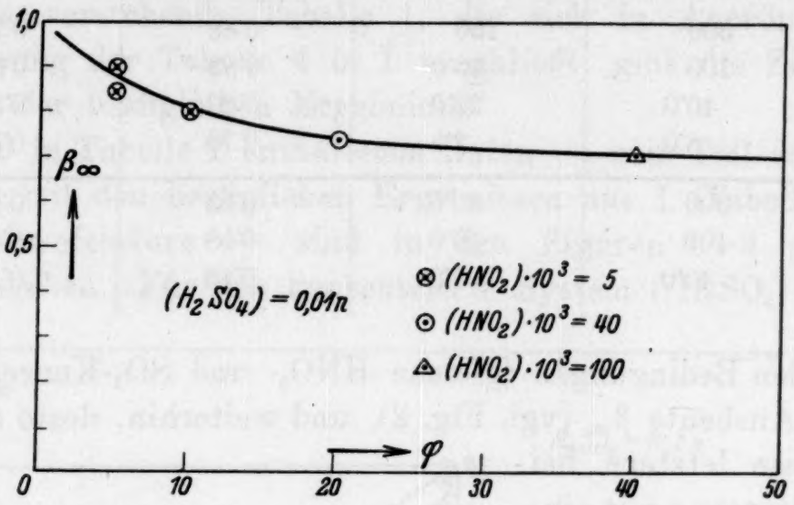


Fig. 3.

H^+-Ionen-Gehaltes) erfolgte, und bei denen die N_2O-Ausbeute sich nicht nur untereinander praktisch identisch erwies (Tab. 3), sondern etwa auch jenes Niveau erreichte, das unsere Erfahrungen am Schwefelsäuresystem erwarten ließen. Unter Einem beweist Versuch Nr. 102 (Tabelle 3), daß — im Einklange mit ander-

Tabelle 3.

Vers. Nr.	$[H^+]$	Säure	Aequ./L	$(HNO_2)\cdot 10^3$	$(SO_2)\cdot 10^3$	φ	β_∞
102		HNO_3	0·90				0·43
103	0·9	$HClO_4$	0·90	40·0	5·0	8·0	0·42
—		H_2SO_4	1·8[9]				zwischen 0·40 u. 0·50[10a]

weitigen Erfahrungen — auch in Bezug auf SO_2 Salpetersäure kein Oxydationsmittel ist, ihre oxydierende Wirksamkeit vielmehr auch in diesem Falle an ihren Gehalt an salpetriger Säure geknüpft ist, ein Umstand, der in Hinblick auf gelegentlich geäußerte Vermutungen wohl auch für den Kammerprozeß nicht ganz ohne Bedeutung sein mag.

[9] Praktisch kommt lediglich die erste Dissoziation in Betracht.

[10a] Für $H_2SO_4 = 0{\cdot}9\ n$ ($[H^+] = 0{\cdot}45$) ergab sich nach I $\beta_\infty = 0{\cdot}56$, $(\beta_\infty) = 0{\cdot}50$, also im Mittel 0·53; erhöhtem Schwefelsäuregehalt ist entsprechend erniedrigte N_2O-Ausbeute zuzuordnen.

Weiterhin haben wir uns in diesem Stadium unserer Untersuchung noch nach zweierlei Richtungen zu orientieren versucht, einerseits dahingehend, ob das Aufteilungsverhältnis zwischen NO und N_2O wesentlich temperaturabhängig ist, andererseits in Richtung eines allfälligen NO-Einflusses. Ersteres ist nicht der Fall, was ja in Hinblick auf die offenbar entscheidende Rolle des Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten durchaus plausibel ist; 0·9 *n* Schwefelsäure ergab für $(HNO_2)=0{\cdot}040$, $(SO_2)=0{\cdot}005$ bei Zimmertemperatur $\beta_\infty=0{\cdot}56$[10b] (I, Tab. 4, Vers. Nr. 25), bei 90° (Vers. Nr. 93) $\beta_\infty=0{\cdot}53$; kleine Temperaturunterschiede, die bei unseren Versuchen gelegentlich vorkamen, sind also belanglos.

Der Einfluß von NO interessierte uns aus Gründen, auf die wir weiter unten noch zurückkommen.

Er ist nicht ganz einfach festzustellen. Vorausgehende Sättigung der Lösungen mit NO suchten wir mit Rücksicht auf die Möglichkeit eines zwischenzeitlich merklichen Ausmaßes der Einwirkung dieses Gases auf Sulfit[11] zu vermeiden; um in diesem Sinne die Zeitdauer dieses Zusammenbestehens möglichst zu kürzen, wählten wir den Weg der automatischen NO-Anreicherung durch lokal abgetrennte, dem Umsatz zwischen HNO_2 und SO_2 zeitlich unmittelbar vorausgehende Ansäuerung eines Anteils des Reaktionspartners Nitrit. Diese Methode hinwiederum hat den Nachteil, daß die Menge zersetzten Nitrits mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Verteilung des entstehenden NO zwischen Lösungs- und Gasraum nicht angebbar ist[12], was weiterhin eine Unbestimmtheit im Betrage von φ zur Folge hat. Wir haben uns dadurch geholfen, daß wir in einem Bereiche arbeiteten, innerhalb dessen β_∞ von φ praktisch kaum abhängig ist. Auf diese Weise konnten wir einem allfälligen Einfluß von NO nachgehen[13].

Wir konnten einen solchen *nicht* feststellen.

[10b] Vgl. Anm. [10a].

[11] E. Terres und H. Lichti, „Beihefte" zur Z. angew. Ch. und Chem. Fabrik 8 (1934) 1; Z. angew. Ch. 47 (1934) 511.

[12] Vgl. I, Anm. 46. — Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler richtiggestellt; statt $1+\gamma$ hat es daselbst $1-\gamma$ zu lauten.

[13] Vers. Nr. 104. Die Reaktionslösung wurde in einem geeigneten Dreikugelapparat aus drei Anteilen hergestellt: aus 500 cm^3 Sulfit-Nitrit-Lösung mit einem Gehalt von 0·040 Molen (NO_2') und 0·002 Molen (SO_2), 50 cm^3 Nitrit-Lösung mit einem Gehalt von 0·050 Molen (NO_2') und 450 cm^3 2·17 *n* H_2SO_4, welch letztere beide Anteile zunächst vereinigt (NO-Bildung) und hierauf schnell dem ersteren Anteil zugemischt wurden. Je nach dem Grade der HNO_2-Zersetzung liegt also eine Reaktionslösung vor, die pro *L* neben 0·002 Molen SO_2 und 0·9 *n* H_2SO_4 0·040 bis 0·090 Mole HNO_2 enthält, also ein Konzentrationenverhältnis φ im Bereiche 20 bis 45 aufweist. Für beide Grenzfälle liest man aus den in I mitgeteilten Daten $\beta_\infty=0{\cdot}30$ ab, welcher Wert also auch für die Zwischenlagen angenommen werden kann. In der Tat erhielten wir trotz Vorlage von NO gerade auch diesen Betrag ($\beta_{\infty}=0{\cdot}31$; Vers. Nr. 104), was — zumindest für diesen Fall — die Einflußlosigkeit von NO dartut.

Deutungsversuch.

Gleichwie in unserer ersten Mitteilung sprechen wir auch hier vorerst lediglich von einem Deutungs*versuch*[14], über den hinaus das hier geübte und durch die Sachlage bedingte Verfahren, aus den Aufteilungsbeobachtungen nach Ablauf der Reaktion den Reaktionsweg zu konstruieren, zunächst[15] nicht verwertet werden soll. Jedenfalls aber sei bemerkt, daß der Mechanismus, den wir in I aus unseren Ergebnissen ablesen zu können glaubten, durch die hier gegebene Versuchserweiterung keine irgendwie eingreifende Abänderung zu erfahren braucht. Auch die nun vorliegenden Untersuchungen stehen mit dem in I diskutierten Mechanismus *im Einklange:* Der schnellen Umsetzung

$$SO_2 + HNO_2 = SO_3 + HNO \qquad (1)$$

folge Aufteilung des gebildeten HNO einerseits zu N_2O

$$2\,HNO = N_2O + H_2O, \qquad (2)$$

andererseits in Umsetzung mit HNO_2 zu NO, und zwar auf zwei Wegen, deren einer

$$HNO + HNO_2 = 2\,NO + H_2O \qquad (3)$$

sei, während wir den anderen, von HNO_2 zeitlich unabhängigen in das Schema

$$HNO \rightarrow X; \quad X + HNO_2 \rightarrow NO \qquad (4)$$

kleideten; es war dies jener Weg, der in I für die Auseinanderfaltelung der β_∞-φ-Kurven gleicher HNO_2-Konzentration, die ansonsten zusammenfallen würden, verantwortlich gemacht wurde. Lassen wir in diesen letzteren Weg *H'-Ion geschwindigkeitsbestimmend* eintreten, formulieren wir also (4)[16] gemäß

---

[14] Bei unseren Bestrebungen, unseren Versuchsergebnissen eine geeignete Reaktionenfolge anzupassen, haben wir uns selbstverständlich nicht auf den in I zur Diskussion gestellten Mechanismus beschränkt, sondern haben auch mancherlei andere Ansätze in Betracht gezogen, insbesondere — in Hinblick auf bekannte Erfahrungen mit HNO_2 als Oxydationsmittel — unter Einbeziehung des Zwischenstoffes NO_2 (bzw. N_2O_4) als Oxydans für SO_2, entstammend der (außerordentlich schnell verlaufenden) Reaktion $2\,HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$, so daß dann „Ort" der Gabelung in die Richtungen NO und N_2O nicht erst HNO, sondern bereits HNO_2 wäre; träfe dies zu, so wäre wohl eine — antibate — Abhängigkeit der NO-Ausbeute vom Gehalte des Systems an NO zu erwarten, die wir indessen nicht finden konnten; vgl. oben S. 207.

[15] Wir hoffen, den hier beregten Fragen auch noch von anderer Seite näher zu kommen, worüber wir gesondert berichten werden.

[16] Hierdurch entfielen auch gewisse Bedenken bezüglich des Selbstzerfalles von HNO, bzw. der Monomolarität der HNO-Zersetzung nach (4); vgl. I, Abschn. VI.

$$HNO + H^{\cdot}{}^{17} \rightarrow X; \quad X + HNO_2 \rightarrow NO, \qquad (4^*)$$

so fänden die Befunde ad Tabelle 2, Fig. 2 und 3, leichthin ihre Deutung. Lediglich der ergänzenden Annahme bedarf es, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten von (2), (3), (4*) numerisch so liegen, daß die Hauptlast der Aufteilung zwischen NO und N_2O von (2) und (4*), weniger von (3) übernommen wird.

Bei sehr geringem $H^{\cdot}$-Gehalt ($(H_2SO_4) = 0{\cdot}01\ n$) träte dann die Geschwindigkeit von (4*) weitgehend zurück; die Reaktion verschiebt sich in Richtung von N_2O; soweit Aufteilung zwischen (2) und (3) erfolgt, resultiert, wie in I, Abschn. VI auseinandergesetzt, lediglich Abhängigkeit von dem Verhältnis φ zwischen Salpetrigsäure- und Schwefligsäure-Gehalt, also praktisch Identität des β_∞-φ-Verlaufes, unabhängig von den Konzentrationen der Komponenten, wie dies tatsächlich in auffälliger Weise beobachtet wurde (Fig. 3). Das entgegengesetzte Extrem läge bei hohem $H^{\cdot}$-Gehalt (konzentrierte Schwefelsäure) vor: Aufteilung in erster Linie zwischen (2) und (4*) unter Überwiegen der Richtung nach NO, dank des nun entscheidenden Einflusses der hohen $H^{\cdot}$-Konzentration, der die Geschwindigkeit von (4*) proportional ist; starker Anstieg der NO-Ausbeute mit steigender Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen bzw. der Schwefelsäure (Tabelle 2).

Es mag nicht uninteressant sein, die analytischen Ausdrücke zu diskutieren, zu denen in Verfolg dieser Darlegungen die in I aufgestellten simultanen Differentialgleichungen führen. Die Rechnung vereinfacht sich außerordentlich, wenn die Umsetzung (1) als relativ so schnell verlaufend betrachtet wird, daß die Aufteilung von HNO praktisch erst nach deren (stöchiometrischem) Ablauf einsetzt. Dann lautet das System der Differentialgleichungen

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(a - 2z - \frac{y}{2}\right)^2 \qquad (II)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_3\, c \left(a - 2z - \frac{y}{2}\right) \qquad (III)$$

$$\frac{dy_{4^*}}{dt} = k_{4^*} h \left(a - 2z - \frac{y}{2}\right), \qquad (IV)$$

wenn y_3, y_{4^*}, z die Umsatzvariabeln von (3), (4*), (2) sind, gemessen an NO ($y_3 + y_{4^*} = y$), bzw. an N_2O (Mol/L), k (entsprechend

[17] Die Ordnung in Bezug auf $H^{\cdot}$-Ion kann in Hinblick auf dessen auch in der verdünntesten der untersuchten H_2SO_4-Systeme praktisch vorliegende Konstanz bei unseren Versuchen natürlich nicht in Erscheinung treten.

indiziert) die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten und a, c, h die (Anfangs-)Konzentrationen an (unterschüssiger) SO_2, an HNO_2 und an $H^{\cdot}$ sind, von denen die beiden letzteren, als im Überschuß vorhanden, praktisch konstant angenommen seien ($\varphi \gg 1$).

Für die Extremlagen von $[H^{\cdot}]$ kämen nach Obigem einerseits (IV) (geringe Acidität; $y_3 \doteq y$), andererseits (III) (hohe Acidität; $y_{4^*} \doteq y$) praktisch in Wegfall. Integration unter Eliminierung von t und unter Bedachtnahme auf die Verhältnisse bei Aufbrauch von SO_2 (a):

$$a = \frac{y_\infty}{2} + 2 z_\infty$$

gibt diesfalls bei Einführung der Ausbeute α_∞ an NO:

$$\alpha_\infty = \frac{y_\infty}{2a}$$

für geringe Acidität

$$e^{-\varrho\, a_\infty} = \frac{1}{1+\varrho},$$

wo $\varrho = 4 \frac{k_2}{k_3} \frac{1}{\varphi}$ (Ausbeute lediglich φ-abhängig);

für hohe Acidität

$$e^{-\lambda\, a_\infty} = \frac{1}{1+\lambda},$$

wo $\lambda = 4 \frac{k_2}{k_{4^*}} \frac{a}{h}$ (Ausbeute — bei Konstanz von $[H^{\cdot}]$ — lediglich (SO_2)-abhängig).

Nach Maßgabe des Zutreffens der gemachten Voraussetzungen wäre gemäß dieser letzteren Beziehung die Ausbeute an NO bzw. N_2O in erheblich saurem System (also wohl bereits in rund 1·0 H_2SO_4) von der HNO_2-Konzentration praktisch unabhängig; in der Tat zeigt das Kurvenbild, Mitteilung I, Fig. 5, das für jeweils konstanten SO_2-Gehalt den Verlauf der N_2O-Ausbeute mit wechselndem HNO_2-Gehalt wiedergibt, — von Details abgesehen — merkliche Einflußlosigkeit dieses letzteren Gehaltes, wiewohl dieser in weitem Umfange (etwa 1:10) variiert worden war[18], [19].

[18] Daß sich für $\varphi \leqq 1$ β_∞ der Einheit nähern muß, läßt unser Reaktionsbild unmittelbar vorhersehen, mangelt es doch unter diesen Bedingungen — wie übrigens zunächst auch noch nach Überschreiten des „stöchiometrischen" Verhältnisses $\varphi = 1$ — dank des Aufbrauches der salpetrigen Säure durch (1) an Substrat.

[19] Wir sind auch noch einen Schritt weiter gegangen und haben versucht, auf Grund unserer Arbeitshypothese in Verfolg obiger Beziehungen zu einem Zahlenwert für das Koeffizientenverhältnis k_2/k_3 einerseits, k_2/k_{4^*} andererseits zu gelangen. In ersterer Richtung verwerteten wir die Versuche 97—100

Welcher Natur allerdings das X ist, das nach (4*) aus einer Reaktion zwischen NOH und $H^{\cdot}$ hervorgehen mag, um dann weiterhin seinerseits mit HNO_2 unter NO-Bildung zu reagieren, kann vorerst nicht entschieden werden. Man könnte an einem Vorgang

$$NOH + H^{\cdot} = N^{\cdot} + H_2O$$

denken, der eine Art „Neutralisation" des „amphoteren" Nitroxyls darstellen würde, wobei diese Umsetzung zwischenzeitlich dadurch einen erheblichen Bereich gewinnt, daß die anschließende Folgereaktion, die dann wohl

$$N^{\cdot} + NO_2' = 2NO$$

zu schreiben wäre, das amphotere Gleichgewicht dauernd stört. Ob diese Annahme zu Recht besteht, müssen weitere Versuche lehren[20].

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Im Zuge unserer Untersuchungen, die der Frage gelten, wie weit nach den Methoden der chemischen Kinetik ein Einblick in den Mechanismus der Bleikammerreaktion zu gewinnen wäre, wurden die in unserer ersten Mitteilung enthaltenen, die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure betreffenden Versuchsreihen nach mehrfacher Richtung erweitert.

2. Variation der Schwefelsäurekonzentration (zwischen etwa 14·0 und 0·01 *n*) gibt qualitativ ein dem Verlaufe in rund 1·0 *n* H_2SO_4 (Mitteilung I) durchaus gleichartiges Reaktionsbild. Auch in konzentriertem System läßt sich die genannte Umsetzung je nach den Versuchsbedingungen praktisch quantitativ sowohl in Richtung nach NO als in Richtung nach N_2O leiten.

3. In quantitativer Beziehung liegt ein deutlicher Einfluß des Schwefelsäure- d. i. des $H^{\cdot}$-Ionen-Gehaltes vor: mit wachsender Schwefelsäure-($H^{\cdot}$-)Konzentration verschiebt sich das Ausbeute-

---

(H_2SO_4) = 0·01 *n*), die größenordnungsmäßig $k_2/k_3 \sim 50$ ergeben, während wir zur Ermittlung des zweitgenannten Verhältnisses eben auch die Kurvenschar, I, Fig. 5, heranzogen, die $k_2/k_4^* \sim 30$ liefert, wobei beide Werte einer Mittelbildung aus Einzelwerten entstammen, die trotz starker Variation der Versuchsbedingungen eine solche ganz wohl zuließen.

[20] Diskutiert man im übrigen obigen Sachverhalt weniger vom Standpunkt der $H^{\cdot}$-Ionen als von dem der Schwefelsäure, so wird man, wie man leicht erkennt, auf die Nitrososulfosäure verwiesen (vgl. I, Vorbemerkung), die als Zwischenstoff auf dem Wege der Schwefelsäurebildung im Kammerverfahren mehrfach angenommen worden ist.

verhältnis zwischen Stickoxyd und Stickoxydul zugunsten des ersteren.

4. Mit abnehmender Acidität wird das genannte, nunmehr zugunsten von Stickoxydul gelegene Ausbeuteverhältnis bloß noch (und zwar in nicht sehr hohem Grade) von dem Gehaltsverhältnis zwischen salpetriger und schwefliger Säure abhängig.

5. Die Aufteilung in Richtung nach den beiden genannten Reaktionsprodukten ist kaum temperaturabhängig.

6. Ein Einfluß des Gehaltes des Systems an NO konnte nicht festgestellt werden.

7. Der Mechanismus, den wir in unserer ersten Mitteilung den damaligen Verhältnissen anzupassen versuchten, scheint auch den erweiterten Beobachtungen durchaus gerecht werden zu können. Der von HNO in stufenweiser Umsetzung mit HNO_2 zu NO führende Reaktionsweg dürfte es sein, der für den geschilderten Säureeinfluß verantwortlich zu machen ist, indem seine geschwindigkeitsbestimmende Stufe in einer Reaktion zwischen HNO und H^+ zu bestehen scheint, so daß mit wachsender Acidität Lenkung der Reduktion von salpetriger Säure durch SO_2 in Richtung nach NO erfolgt.

8. Über die spezielle Gestaltung dieses letzteren Reaktionsweges werden Vermutungen geäußert.

Auch bei vorliegender Untersuchung hatten wir uns der materiellen Unterstützung seitens der Österreichischen Dynamit Nobel Akt.-Ges., Wien, zu erfreuen, wofür wir dem Unternehmen und seinen leitenden Herren Generaldirektor Erwin Philipp und Direktor Ing. Bela Freund auch an dieser Stelle bestens danken.

Studien zum Ramaneffekt

LXV. Verschiedene organische Substanzen

Von

K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen und organisch-chemischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 23. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

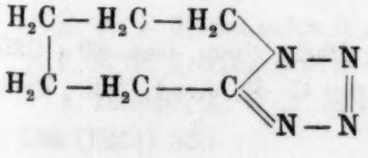
Im Laufe der Jahre haben sich Gelegenheitsbeobachtungen angesammelt, deren Objekte in keines der behandelten Themen hineinpaßten und die daher unveröffentlicht liegen blieben. Obwohl mehrere dieser Substanzen mittlerweile von anderer Seite bearbeitet wurden, glauben wir doch, daß die Mitteilung des gewonnenen Zahlenmateriales von einigem Interesse ist, zumal nicht in allen Fällen Übereinstimmung in den Angaben vorhanden ist. Im Anhang sind die Ramanspektren der folgenden Substanzen zusammengestellt: 1. und 2. Quecksilber-Diäthyl und -Diphenyl (letzteres als $HCCl_3$-Lösung; unvollständiges Ergebnis); 3. Weinsäure-Diäthylester; 4. Bernsteinsäurechlorid; 5. und 6. α- und β-Picolin; 7. Cardiazol; 8. Acetolacetat; 9. Hydracetyl-aceton; 10. Dimethylacetylen; 11. Benzochinon (unvollständiges Ergebnis); 12. Amylen; 13. Crotonsäure-Isoamylester; 14. Undecylensäure-Methylester; 15. Ölsäure-Äthylester; 16. α-Terpineol; 17. 1-Äthoxy-cyclohexen-2; 18. o-Dibromcyclohexan. Neubeobachtungen sind die Nummern 4, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17, 18.

Diskussion.

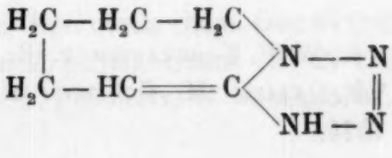
Einige dieser Ergebnisse scheinen uns wegen ihrer Problematik einer näheren Diskussion wert.

A. Pentamethylen-tetrazol (Cardiazol) (Anhang Nr. 7). Obwohl dieses Molekül einen ungesättigten Stickstoff-Fünfring (*A*) besitzt, ist im normalen Frequenzgebiete der Doppelbindungen (1580 bis 1680) keine Linie vorhanden; doch ist die Frequenz

A



B



$\Delta\nu = 1523$ (4) weder als CH-Deformationsfrequenz noch als Frequenz einer gesättigten offenen oder geschlossenen Kette erklärbar und muß daher als Wirkung von vorhandenen Doppelbindungen gedeutet werden. Es ist dies ein weiteres[1] Beispiel dafür, wie sehr die Höhe von Doppelbindungsfrequenzen durch Ringspannung herabgedrückt wird. Aus dem Fehlen einer Frequenz um 1650 ergibt sich weiters, daß die „Enol-Form" *B*, wenn überhaupt, nur in einem für diese Beobachtung unmerklichen Prozentsatz vorhanden ist. Die stärkste Linie im Spektrum [$\Delta\nu = 672$ (8)] ist vermutlich der Pulsationsschwingung des Siebener-Ringes zuzuschreiben; in Cycloheptan wurde sie bei $\Delta\nu = 729$ gefunden[2]; die Orthosubstitution sollte sie erniedrigen.

B. Hydracetyl-aceton (Anhang Nr. 9).

Das Spektrum von Hydracetyl-aceton ist als zweites in Fig. 1 eingetragen. Es weist außer einer fast normalen Keton-

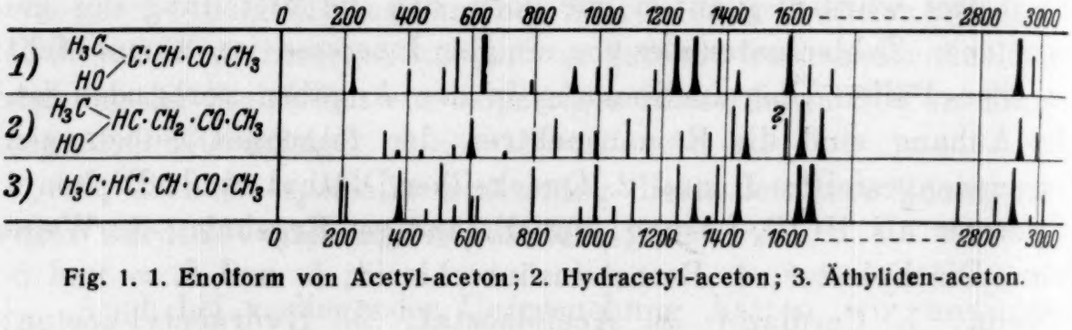
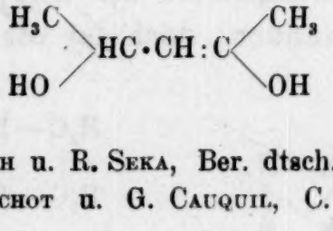


Fig. 1. 1. Enolform von Acetyl-aceton; 2. Hydracetyl-aceton; 3. Äthyliden-aceton.

C:O-Frequenz [1701 (4) eine starke C:C-Frequenz [1636 (8)] auf; es scheint also, als ob — vielleicht unter der Einwirkung des Hg-Lichtes (bei Belichtung o. F. tritt sogar Zersetzung ein) — sich eine ungesättigte Substanz bildet. Bei Oxydation würde z. B. das zur Enolisierung befähigte Acetylaceton (Spektrum 1), bei Wasserabspaltung Äthyliden-aceton (Spektrum 2 in Fig. 1) entstehen. Der Vergleich der Spektren zeigt sofort, daß beides nicht in Frage kommt, da die für die Konfiguration C:C·C:O typische Erniedrigung der C:O-Frequenz in Spektrum 2 nicht auftritt. Dagegen wäre Spektrum 2 vereinbar mit der Annahme, daß neben der Normalform des Hydracetyl-acetons noch eine enolisierte Form



[1] K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

[2] E. Canals, M. Godchot u. G. Cauquil, C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 1574.

vorhanden sei. Die zugehörige C:C-Frequenz wäre dabei gegenüber dem Wert in der Gruppe C·CH:CH·C (~ 1670) durch die Wirkung der OH-Gruppe um 14—30 cm^{-1} erniedrigt zu erwarten[3]; dies ließe sich also mit dem beobachteten Wert 1636 in Einklang bringen.

C. Bernsteinsäurechlorid (Anhang Nr. 4). Für diese Substanz kommen nach ihrem chemischen Verhalten zu schließen zwei Strukturformeln in Betracht, die symmetrische Form I und die unsymmetrische II.

I. $H_2C \cdot CO \cdot Cl$ / $H_2C \cdot CO \cdot Cl$

II. $H_2C - CCl_2$ / $H_2C - CO$ mit O.

Da das Spektrum die für die Konfiguration R·CO·Cl überaus charakteristischen Linien 442 (12 *b*), 685 (7), 1398 (6 *b*), 1777 (6 *b*) [oder 1808 (4 *b*)?] in großer Stärke aufweist — die analogen Linien in Propionylchlorid[4] sind 430 (12 *b*), 688 (7), 1403 (3), 1786 (3 *b*) —, so ist nicht daran zu zweifeln, daß das Molekül überwiegend in Form I vorhanden ist.

Das Auftreten einer zweiten hohen C:O-Frequenz (1808) könnte darauf zurückgeführt werden, daß das Molekül zwei CO-Gruppen enthält, also zwei CO-Frequenzen aufweisen sollte; doch sind diese beiden CO-Gruppen so schwach gekoppelt, daß sie sich aller Voraussicht nach gegenseitig nicht mehr beeinflussen und dieselbe Frequenz geben. Auch die „freie Drehbarkeit", die verschiedene Raumformen des Moleküles ermöglicht, könnte herangezogen werden. Größere Wahrscheinlichkeit hat aber die Zurückführung der zweiten CO-Frequenz auf das Vorhandensein der Molekülform II, in der, ähnlich wie in der Oxylactonform, der Maleinsäureester[5] (C:O-Frequenzen: Normalform 1727, Ringform 1843) ebenfalls eine kräftige Erhöhung der C:O-Frequenz gegenüber dem Normalwert eintreten wird.

Unerklärt bleibt die Linie bei 1600 (3 *b*), die auf die Existenz geringer Mengen einer ungesättigten Verbindung schließen läßt.

---

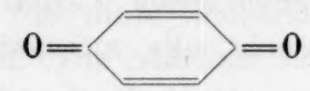
[3] K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1465.

[4] K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 373.

[5] A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *a*) **140** (1931) 353.

D. Benzochinon (Anhang 11). Für das Dipolmoment des p-Chinons wurden von HAMMICK-HAMPSON-JENKINS[6] in den Lösungsmitteln Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan die Werte 0·65, 0·68, 0·66 D gefunden; doch wurde offen gelassen, ob $\mu \neq 0$ auf die Abweichung von der ebenen Form, auf Lösungsmitteleffekte oder ungewöhnlich hohe Atompolarisation zurückzuführen sei.

Für die (im Modell unstabile) ebene Form des Moleküles



wären nach den Auswahlregeln von den 8 Valenz- (ν) und den 5 ebenen Deformationsschwingungen (δ) der Kette nur ramanaktiv: δ (*p*), δ (*dp*), δ (*dp*), ν (Pulsation, *p*), ν (C:C, *p*), ν (C:C, *dp*), ν (C:O, *p*). Für eine eingehendere Analyse ist die Sicherheit des unter sehr erschwerenden Umständen (Färbigkeit, Lichtempfindlichkeit, geringe Löslichkeit der Substanz) gewonnenen Spektrums zu gering. Es sei nur darauf verwiesen, daß die stärkste der gefundenen Linien bei 1674 liegt, also gerade dort, wo nach unseren Untersuchungen[7] an den Dihydrobenzolen die $\Delta^{1,4}$-Form die C:C-Frequenz (1676) aufweist.

E. Dimethyl-acetylen (Anhang Nr. 10) $H_3C \cdot C : C \cdot CH_3$.

Tabelle 1. Ramanspektren von Dimethyl-acetylen.

Nr.	Gl. D.	Gr.	K. P. S.	Nr.	Gl. D.	Gr.	K. P. S.
1	—	—	144 (2?)	15	1379 (5 *b*)	1383 (*st*)	1380 (7)
2	213 (1 *b*)	212 (*s.,b*)	209 (2 *b*)	16	1447 (4 *b*)	1441 (*s*)	1446 (2 *b*)
3	—	351 (*s*)	—	17		1455 (*s*)	
4	374 (5 *b*)	375 (*st*)	371 (10)	18	—	—	[2114 (3)]
5	400 (00)	—	—	19	2179 (1)	—	—
6	—	—	508 (0)	20	2201 (1)	—	—
7	687 (3 *b*)	695 (*s*)	692 (3)	21	2235 (6)	2238 (*st*)	2233 (8)
8	697 (4)			22	2280 (1)	—	—
9	774 (4)	773 (*ss*)	767 ($^1/_2$)	23	2313 (6)	2316 (*m*)	2311 (5)
10*	789 (3)	—	—	24	2737 (3)	—	2737 (2)
11	—	—	834 ($^1/_2$)	25	2862 (4)	2862 (*m*)	2860 (4 *b*)
12	—	971 (*s*)	—	26	2920 (7)	2923 (*s. st*)	2918 (12 *b*)
13	1029 (3)	—	1025 (0)	27	2961 (4 *b*)	2961 (*ss*)	2958 (5 *b*)
14	1243 (0)	—	—	28	—	2996 (*s*)	—

* In Fig. 2 der Arbeit von Gl. D. mit 779 angegeben!

[6] D. L. HAMMICK, G. C. HAMPSON u. G. I. JENKINS, Nature **136** (1935) 990.
[7] K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 528.

Die Ergebnisse der bisher vorliegenden Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Gl. D. .... GLOCKLER-DAVIS [8], Gr. .... GRÉDY [9], K. P. S. siehe Anhang. Die Übereinstimmung ist nicht sehr befriedigend. Verwiesen sei auf die Intensitätsverschiedenheiten bei den Linien 7, 8, 9, 10, 13, 27. Ferner darauf, daß unsere Aufnahmen eine Linie (Nr. 18) mehr im Frequenzgebiet der Dreifachbindung zeigen, was aber vermutlich auf eine Verunreinigung durch Aethylacetylen zurückzuführen ist. Die Linien 19, 20, 22 werden von Gl. D. als Rotations-Schwingungsfrequenzen angesehen.

Bei GLOCKLER-DAVIS findet man eine Diskussion ihrer Versuchsergebnisse; diese ist in vieler Beziehung unrichtig (Nichtbeachtung der Auswahlregeln, zum Teil unmögliche Schwingungsformen etc.) und vor allem deshalb irreführend, weil sie den Eindruck erweckt, als ob man es mit einem gelösten Problem zu tun habe. Davon ist man aber weit entfernt, worauf übrigens schon TIMM-MECKE [10] gelegentlich hingewiesen haben.

Faßt man das Molekül als linear in bezug auf die C·C-Kette und als spiegelsymmetrisch in bezug auf die Stellung der Methylgruppen auf, dann besitzt es die Symmetrie D_{3h}. Die Aufteilung der Schwingungsformen auf die Symmetrieklassen und die Auswahlregeln sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Darin gehören die Frequenzen ω_1, ω_2 zu den beiden entarteten Deformations-, ω_3, ω_4, ω_5 zu den Valenzschwingungen der C·C-Kette; γ-, δ-, ν- zu Deformations- bzw. Valenzschwingungen der CH-Bindungen. Die Symmetrieachse C_3 ist als z-Achse gewählt.

Tabelle 2. Auswahlregeln.

C_3^z	σ_x	σ_z	Dimethylacetylen; Punktgruppe D_{3h}			
s	*s*	*s*	A_1'	*p* *ia*	ω_4 ω_5	δ_1 ν_1
s	*s*	*as*	A_1''	*v* M_z	ω_3	δ_1 ν_1
s	*as*	*s*	A_2'	*v* *ia*	—	—
s	*as*	*as*	A_2''	*v* *ia*	—	γ_1
e	*e*	*s*	C'	*dp* M_1	ω_1	γ_2 δ_2 ν_2
e	*e*	*as*	C''	*dp* *ia*	ω_2	γ_2 δ_2 ν_2
Symmetrie			Typus	Auswahl	Kette	CH

[8] G. GLOCKLER u. H. M. DAVIS, J. chem. Physics **2** (1934) 881.

[9] B. GRÉDY, Thèses, Paris 1935.

[10] B. TIMM u. R. MECKE, Z. Physik **94** (1935) 1 (Anmerkung auf p. 9/10).

Es gibt nur 5 Kettenfrequenzen und nicht 7, wie die allerdings nicht ganz verständlichen Schwingungsbilder bei Gl. D. anzudeuten scheinen. Insbesondere kann ein Molekül dieser Form nur eine C : C-Frequenz aufweisen, während Gl. D. ihrer zwei erklären zu können glauben. Mit Hilfe der von LECHNER[11] angegebenen Valenzkraftformeln kann man das die Kettenfrequenzen betreffende Erwartungsspektrum überschlagsweise angeben:

Mit $f(\mathrm{C{\cdot}C}) = 4{\cdot}3 \cdot 10^5$, $F(\mathrm{C : C}) = 16{\cdot}4 \cdot 10^5$ (vgl. S. R. E. p. 154), $d = f/10$ (bzw. $f/20$), $m(\mathrm{CH_3}) = 15$, $m(\mathrm{C}) = 12$ erhält man (geklammerte Werte für $d = f/20$)

$\omega_1\,(dp)$	$\omega_2\,(dp)$	$\omega_3\,(v)$	$\omega_4\,(p)$	$\omega_5\,(p)$
330 (235)	770 (550)	1050	650	2310

Ferner kann man aus den Erfahrungen[12] an Molekülen der Form $\mathrm{X{\cdot}CH_3}$ wenigstens beiläufige Erwartungswerte für die CH-Frequenzen angeben:

$\nu_1 \sim 2950$; $\nu_2 \sim 3000$; $\delta_1 \sim 1400$; $\delta_2 \sim 1440$; $\gamma_2 \sim 800 \rightarrow 1000$; γ_1 dürfte wegen der „freien Drehbarkeit" der Methylgruppen vermutlich nahe bei Null liegen.

Vergleicht man die Erwartung mit den Angaben der Tabelle 1, so könnte man etwa folgende Zuordnung treffen:

Nr. 9 $\sim \omega_2$	Nr. 15 $\sim \delta_1$	Nr. 26 $\sim \nu_1$
Nr. 7/8 $\sim \omega_4$	Nr. 16 $\sim \delta_2$	Nr. 27 $\sim \nu_2$
Nr. 21 [oder 23] $\sim \omega_5$	Nr. 17 $\sim \delta_2$	Nr. 25 $\sim \nu_2$.

Damit wären mit Ausnahme von $\omega_1, \gamma_2, \gamma_2$ alle ramanaktiven Schwingungen untergebracht; ω_1 der Linie Nr. 4 zuzuordnen, erscheint deshalb mißlich, weil ω_1 für eine nicht mit H-Atomen versehene Kette ($D_{\infty h}$) verboten wäre und es unwahrscheinlich ist, daß die Anwesenheit der H-Atome eine so starke Aktivität bewirken kann, daß eine Linie mit der relativen Intensität 12 entsteht. Wie dem auch ist, jedenfalls sind von 17 gesicherten Linien (die ungesicherten Nr. 1, 3, 5, 6, 12, 14, 18, 28 und die angeblichen „Rotationslinien" Nr. 19, 20, 22 wurden nicht mitgezählt) nur 12 erklärbar. Insbesondere ist mit nur einer Molekülform das Auftreten von zwei oder mehr C : C-Frequenzen nicht zu verstehen. Diese Mehrfachheit der C : C-Frequenzen ist ja auch bei den Acetylenderivaten nicht auf den speziellen Fall des Di-

[11] F. LECHNER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *a*) **141** (1932) 633.
[12] K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340.

methyl-acetylens beschränkt, sondern, wie in der sorgfältigen Arbeit[9] GRÉDYS gezeigt wird, eine bei den meisten Substanzen $R \cdot C : C \cdot R'$ mit nicht verzweigter Seitenkette anzutreffende Anomalie; Frl. GRÉDY schlägt zu ihrer Erklärung als Arbeitshypothese die Bildung einer Form $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\!\overset{+}{C} : \overset{-}{C}$ vor.

Anhang.

1. *Quecksilber-Diäthyl* $Hg(C_2H_5)_2$. Pl.-Nr. 496, m. F., t = 10; Pl.-Nr. 497, o. F., t = 2, dann abgebrochen wegen Trübung der Substanz. Die Aufnahme m. F. (am 10. VIII. 1931) gab ein sehr starkes Streuspektrum mit 23 Linien.

$\Delta\nu$ = 151 (1) (*e*); 211 (1) (*e*); 258 (4*b*) (±*e*); 483 (15*b*) (*k*, *g*, *f*, ±*e*, ±*c*); 1008 (3*b*) (*e*); 1179 (10) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1366 (1) (*e*); 1416 (3) (*e*); 1452 (3) (*e*); 2864 (2) (*k*, *e*); 2900 (3) (*k*, *e*); 2928 (3) (*k?*, *e*).

PAI[13] hat 1935 ein Spektrum dieser Substanz veröffentlicht, das außer den oben angegebenen Linien noch die Frequenzen 329 (0), 562 (0), 633 (0), 958 (1), 1055 (2) enthält; trotz starker Exposition haben wir dieselben nicht erhalten.

2. *Quecksilber-Diphenyl* $Hg(C_6H_5)_2$. Lösung in Chloroform. Pl.-Nr. 499 (13. VIII. 1931), m. F., t = 14. Außer den zu $CHCl_3$ gehörigen Linien fanden wir nur:

$\Delta\nu$ = 148 (5), 208 (5), 998 (4), 1570 (1).

DONZELOT-CHAIX[14] geben an: $\Delta\nu$ = 158, 210, 651, 704, 998 (m. st.), 1024, 1574 (m. st.), 3049.

3. *d-Weinsäure-Diäthylester* $H_5C_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH(OH) \cdot (HO)HC \cdot CO \cdot OC_2H_5$; hergestellt von A. PONGRATZ aus dem Silbersalz der Weinsäure plus Jodäthyl. Pl.-Nr. 506 (22. IX. 1931), m. F., t = 19; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 372 (1) (*e*, *c*); 490 (1) (*e*, *c*); 606 (1) (*e*, *c*); 860 (3) (*e*); 979 (1) (*e*); 1022 (1) (*e*); 1105 (0*b*) (*e*); 1274 (1*b*) (*e*); 1390 (1) (*e*); 1445 (3) (*e*); 1737 (2) (*e*); 2931 (1) (*e*); 2977 (1) (*e*).

PEYCHÈS[15] findet: 298 (*s*), 366 (*m*), 496 (*s*), 601 (*m*), 709 (*s*), 830 (*ss*), 866 (*sst*), 890 (*s*), 929 (*ss*), 985 (*m*), 1025 (*m*), 1099—1115 (*m*), 1275—1298 (*m*), 1400 (*s*), 1455 (*sst*), 1748 (*st*).

4. *Bernsteinsäurechlorid* (Succinylchlorid) $C_4H_4O_2Cl_2$. Pl.-Nr. 617, m. F., t = 10; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 618, o. F., Sp. 0·04, t = 8; Ugd. m., Sp. s. (16. II. 1932). Die Substanz ist gelbstichig und absorbiert im blauen Spektralteil; n = 34.

---

[13] N. G. PAI, Proc. Roy. Soc. **149** (1935) 29.

[14] P. DONZELOT u. M. CHAIX, C. R. Acad. Sci. Paris **201** (1935) 501.

[15] J. PEYCHÈS, Bull. soc. chim. France **2** (1935) 2195.

$\Delta\nu = 232$ (5 *b*) ($\pm e$, *c*); 251 (4 *b*) (*e*); 442 (12 *b*) (*k*, *f*, $\pm e$; *c*, $+b$, $+a$); 576 ($^1/_2$ *b*) (*e*); 685 (7) (*k*, *f*, *e*); 804 (2) (*f*, *e*); 1050 (4) (*f*, *e*); 1102 ($^1/_2$) (*e*); 1179 (1) (*e*); 1217 (3) (*e*); 1398 (6 *b*) (*k*, *f*, *e*); 1600 (3 *b*) (*e*); 1777 (6 *b*) (*e*); 1808 (4 *b*) (*e*); 2865 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 2929 (6 *b*) (*k*, *e*).

5. *α-Picolin* 

. Pl.-Nr. 714 (1. VIII. 1932); m. F., t = 15; Ugd. s., Sp. st., n = 26.

$\Delta\nu = 208$ (7 *b*) ($\pm e$, *c*); 358 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 548 (5) (*e*, *c*); 626 (3) (*e*, *c*); 804 (7) (*e*, *c*); 994 (8) (*g*, *f*, *e*); 1027 ($^1/_2$) (*e*); 1050 (7) (*e*); 1100 (2) (*e*); 1143 (1) (*e*); 1226 (5) (*e*); 1283 (2) (*e*); 1368 (4) (*e*); 1421 ($^1/_2$ *b*) (*e*); 1564 (4) (*e*); 1586 (5) (*e*); 2918 (4) (*e*); 3049 (6) (*e*, Hg).

Mit den Ergebnissen von Ôkubo-Hamada[16] stimmen unsere Messungen schlecht, mit denen von Bonino-Manzoni[17] und von Jatkar[18] recht gut überein.

6. *β-Picolin* 

. Pl.-Nr. 717 *a* (3. VIII. 1932); m. F., t = 12; Pl.-Nr. 717 *b*, o. F., t = $8^1/_2$; Ugd. m., Sp. st.; n = 66.

$\Delta\nu = 207$ (6 *sb*) ($\pm e$, *c*); 287 (2) ($\pm e$, *c*); 512 (1) (*e*); 540 (4) (*k*, *f*, *e*); 554 (4) (*k*, *e*, *c*); 625 (3) (*e*, *c*); 670 (3) (*k*, *e*, *c*); 718 (6) (*k*, *i*, *e*, *c*); 800 (6) (*k*, *f*, $\pm e$, *c*); 996 (8) (*k*, *f*, $\pm e$); 1041 (6) (*k*, *e*); 1095 (1) (*k*, *e*); 1156 (0) (*k*, *e*); 1185 (2) (*k*, *e*); 1218 (4) (*k*, *i*, *e*); 1261 (4) (*k*, *e*); 1279 (1) (*e*); 1326 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1372 (4) (*k*, *e*); 1569 (4) (*k*, *e*); 1588 (4) (*e*); 2859 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 2918 (6) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2972 ($^1/_2$) (*k*); 3050 (6 dopp.) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

Mit den Beobachtungen von Bonino-Manzoni stimmen unsere Ergebnisse wenig, mit denen von Jatkar gut überein.

7. *Cardiazol (Pentamethylen-Tetrazol)* $C_6H_{10}N_4$ [Strukturformel siehe Text]. Das Präparat wurde von der Firma Knoll A. G. Ludwigshafen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ihr an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen werden soll. Es wurden vier Aufnahmen gemacht: Für die ersten zwei wurde die Substanz zweimal im Hochvakuum destilliert; $Sdp._{0{\cdot}04}$ 140—150° Luftbadtemperatur; Schmp. 58—59° (Lit. 58°, 59—60°). Nach der zweiten Destillation wurde sie bei 12 *mm* Vakuum in das angesetzte Ramanrohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. Für die beiden nächsten Aufnahmen wurde zuerst im Hochvakuum, hierauf im Wasservakuum (17 *mm*) destilliert und die Substanz in H_2-Atmosphäre in das Ramanrohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. Pl.-Nr. 2146, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl.-Nr. 2147, o. F., Sp. 0·04, t = 32; Pl.-Nr. 2153, m. F., Sp. 0·06, t = 18; Pl. 2154, o. F., Sp. 0·04, t = 24 St. Die Aufnahmstemperatur war stets 63°. Der Untergrund bei den Aufnahmen m. F. mittel, bei o. F. stark; Pl. 2154 war wegen dieses überstarken Untergrundes fast unbrauchbar. n = 55.

---

[16] J. Ôkubo u. H. Hamada, Sc. Rep. Tokohu Univ. **18** (1929) 601.

[17] G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei, Akad. Bologna IX/1 (1933/34).

[18] S. K. K. Jatkar, Indian J. Physics **10** (1936) 23.

$\Delta\nu$ = 163 (5) ($\pm e$, c); 235 (3) (e, c); 266 ($^1/_2$) (e, c); 343 (2) ($\pm e$, c); 384 (2) ($\pm e$, c); 440 ($^1/_2$) (e, c); 481 (1) (e, c); 624 (1 b) (k, e, c); 672 (8) (k, e); 800 (2) (k, f, e, c); 894 (1) (k, e); 963 ($^1/_2$) (e); 990 ($^1/_2$) (e); 1025 (3) (k, e); 1073 (3) (k, e); 1093 (3) (e); 1185 (1) (e); 1243 (2) (e); 1269 (2) (e); 1302 (3) (k, e); 1338 (2) (e); 1367 (3) (e); 1437 (6 b) (e); 1469 (1) (e); 1523 (4) (e); 2908 (2) (e); 2949 (3 b) (q, e); 2990 (1) (q, p, e).

Diskussion siehe Text.

8. *Acetolacetat* $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Darstellung durch A. Pongratz aus Chloraceton mit Kaliumacetat; zweimalige Fraktionierung in der Kolonne. $Sdp._{10}$ 61·5—63·5° (Lit. $Sdp._{11}$ 63—65°). Pl.-Nr. 1569, m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1572, o. F., t = 9, im Blau wegen Ugd. unbrauchbar; n = 32.

$\Delta\nu$ = 345 ($^1/_2$) (e, c); 456 ($^1/_2$) (e, c); 586 (2) (e, c); 603 (2) (k, e); 809 (3) (k, f, e, c); 883 (2) (e); 968 (1) (k, e); 1060 ($^1/_2$) (e); 1172 ($^1/_2$) (e); 1229 ($^1/_2$) (e); 1280 (1) (e); 1368 (2) (e); 1422 (4 b) (k, e); 1443 (2) (e); 1611 (0?) (e); 1733 ± 9 (3 b) (e); 2936 (4 b) (q, p, o, e); 2986 (0) (p, e).

9. *Hydracetyl-aceton* (Pentanol-4, on-2) $\begin{matrix} H_3C \\ \\ HO \end{matrix}\!\!\rangle HC \cdot H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. Hergestellt von A. Pongratz aus Aceton und Acetaldehyd (Claisen, A. 306, 324, 1899) bei —12°. Reinigung durch dreimalige Destillation. $Sdp._{10}$ 65·4—66·2°; $Sdp._{760}$ 175·0 bis 175·8° (Lit. 176—177°). Bei Belichtung o. F. tritt Zersetzung ein; Pl.-Nr. 1488, m. F., t = 14; Ugd. st., Sp. m.; n = 22.

$\Delta\nu$ = 324 (2) (e); 363 ($^1/_2$) (e); 445 ($^1/_2$) (e); 543 (1) (e); 601 (3 b) (e); 711 ($^1/_2$) (e); 798 (2) (e); 865 (3) (e); 944 (2) (e); 992 (2) (e); 1095 (3) (e); 1157 (4) (e); 1260 (2) (e); 1350 (2) (e); 1420 (4) (e); 1461 (5 b) (e); 1587 (3) (e?) [1587 (e) = = 1644 (f)!]; 1636 (8 b) (e); 1701 (4 b) (e); 2926 (3 b) (e); 2990 (2) (e).

Diskussion siehe Text.

10. *Dimethyl-acetylen* (Butin 2) $H_3C \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. Darstellung durch W. Stockmair aus Pseudobutylenbromid (Kahlbaum) durch Einwirkung der sechsfachen Menge alkalischer Kalilauge; dreimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne; $Sdp._{760}$ 26·8—27·7° (Lit. 27·2—27·6°); Pl.-Nr. 1815 (2. VIII. 1935), m. F., t = 14; Pl. 1516, o. F., t = 9; Ugd. m., Sp. st., n = 44.

$\Delta\nu$ = 209 (2 b) (e, c); 371 (10) (g, f, $\pm e$, $+b$); 508 (0) (e, c); 692 (3) (k, e); 767 ($^1/_2$) (k, e, c); 834 ($^1/_2$) (e); 1025 (0) (e); 1380 (7) (k, i, f, e); 1446 (2 b) (k, e); 2114 (3) (k, e); 2233 (8) (k, i, e); 2311 (5) (k, i, e); 2737 (2) (k); 2860 (4 b) (k, i, e); 2918 (12 b) (q, k, i); 2958 (5 b) (q, k, i, e).

Diskussion siehe Text.

11. *Benzochinon* O=  =O. Ein sehr reines Präparat wurde von Herrn A. Wassermann (London), auf dessen Veranlassung hin diese Untersuchung durchgeführt wurde, zur Verfügung gestellt; es wurde vor der Aufnahme mehrfach sublimiert. Da die goldgelbe Substanz sich im geschmolzenen Zustand bei Belichtung nach dunkelbraun verfärbt, wurden Lösungen in heißem (70°) CCl_4 untersucht, wobei als Erregerlinie Hgc diente und mit Grünfilter und rotempfindlicher Superpanplatte gearbeitet wurde. Überdies wurde die Substanz mehrfach,

schließlich in 29 Stunden Exposition 11mal gewechselt, um der eintretenden Verfärbung zu begegnen.

Aus den Aufnahmen auf Pl.-Nr. 1579 (22. IX. 1934), 1582, 1589, 1714, 1928 (23. XII. 1935) wurde ein Ramanspektrum abgeleitet, das bestimmt unvollständig und wahrscheinlich unsicher ist.

$\Delta\nu = 90$ (8), 538 (1), 609 (1), 1178 (0?), 1674 (4), 1788 (1?), 3058 (3).
Völlig gesichert dürften nur 1674 und 3058 sein.
Diskussion im Text.

12. *Amylen,* angeblich *1,2-Methyl-äthyl-äthylen* $H_3C \cdot HC : CH \cdot C_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation über eine 20-stufige Kolonne. $Sdp._{760}$ 36·2 bis 36·3° (Lit. 36°). Pl.-Nr. 1802 (18. VII. 1935), m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1803, o. F., t = 9; Ugd. s., Sp. st.; n = 57.

$\Delta\nu = 388$ (2) (*e, c*); 410 (1) (*k, e*); 443 (2) (*k, e*); 484 (3) (*k, e, c*); 524 (3) (*k, e, c*); 764 (5) (*k, g, f, e, c*); 796 (1) (*k, e*); 858 (2*b*) (*k, e*); 957 (3*b*) (*k, e*); 1024 (2) (*k, e*); 1058 (2) (*k, e*); 1240 (2) (*k, e*); 1288 (3) (*k, e*); 1306 (4) (*k, e*); 1334 (4) (*k, e*); 1379 (5) (*k, e*); 1447 (7*b*) (*k, e*); 1652 (4) (*e*); 1671 (8) (*e*); 2852 (10) (*k, e*); 2871 (8) (*k, e*); 2886 (8) (*k, e*); 2916 (15*b*) *q, k, e*); 2935 (12) (*q, k*); 2968 (8) (*q, k, e*); 3007 (3) (*q, k*).

Den sorgfältigen Untersuchungen von Piaux[19] und Grédy[20] entnimmt man, daß dieses Spektrum einem Gemisch von Trimethyl-äthylen (Hauptlinien: 388, 443, 524, 764, 1334, 1379, 1671), Methyl-äthyl-äthylen cis (Hauptlinien: 861, 1024, 1266 (fehlt), 1379, 1652) und trans (Hauptlinien: 412, 484, 957, 1058, 1240, 1288, 1306, 1671) zukommt.

13. *Crotonsäure-Isoamylester* $H_3C \cdot HC : CH \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$. Die Substanz wurde uns von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, wofür wir herzlich danken. Zweimalige Vakuumdestillation. $Sdp._{12}$ 77·0—77·6°. Pl.-Nr. 1940, m. F., t = 14; Ugd. m., Sp. st.; n = 30. Aufnahme o. F. wegen Verfärbung unmöglich; aus dem gleichen Grund Unterexposition im Blau nahe von Hge.

$\Delta\nu = 214$ ($^1/_2$) (*e*); 251 (0) (*e*); 307 (0) (*e*); 382 (4) (*e, c*); 494 (0) (*e*); 604 (0) (*e, c*); 694 (3) (*e*); 711 (2) (*e*); 770 (3) (*e*); 831 (4) (*e, c*); 907 (2) (*e*); 951 (3) (*e*); 1001 (1) (*e*); 1040 (3) (*e*); 1099 (2) (*e*); 1133 (2) (*e*); 1178 (4) (*e*); 1262 (3) (*e*); 1292 (6) (*e*); 1374 (4) (*e*); 1445 (8*b*) (*e*); 1655 ± 9 (12*b*) (*e*); 1715 ± $6^1/_2$ (8*b*) (*e*); 2875 (4) (*e*); 2918 (4) (*e*); 2957 (2) (*e*).

14. *Undecylensäuremethylester* $H_2C : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3$. I. G.-Substanz. Zweimalige Vakuum-Destillation. $Sdp._{10} = 120·0—120·8°$ (Lit. $Sdp._{10}$ 124°). Pl.-Nr. 1912, m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1913, o. F., Sp. 0·04, t = 20; Ugd. m., Sp. m.; n = 37.

$\Delta\nu = 434$ ($^1/_2$) (*k, e*); 618 (1) (*e, c*); 713 (0) (*e*); 853 (2*b*) (*k, e*); 883 (2) (*k, e*); 919 (3) (*k, e*); 1010 (1*b*) (*e*); 1065 (2) (*k, e*); 1095 (3) (*k, e*); 1299 (6*b*) (*k, e*); 1416 (3) (*k, e*); 1440 (6*b*) (*k, e*); 1638 ± $6^1/_2$ (5*b*) (*k, e*); 1735 ± 6 (3*b*) (*e*);

---

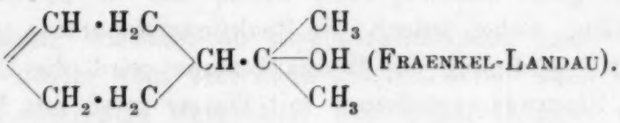
[19] L. Piaux, Thèses, Paris 1935; vgl. auch D. D. Thompson u. M. L. Sherrill, J. Amer. Soc. 58 (1936) 745.

[20] B. Grédy, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 1029, 1038.

2793 (0) (*k*); 2851 (8*b*) (*k*, *e*); 2897 (10*b*) (*k*, *e*); 2932 (8*b*, dopp.?) (*q*, *k*, *e*); 2996 (7) (*q*, *k*, *e*).

15. *Ölsäureäthylester* $H_3C{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}HC{:}CH{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CO{\cdot}OC_2H_5$. I. G.-Substanz. Zweimalige Vakuumdestillation; $Sdp._1$ 168·2—168·6°; $Sdp._{15}$ 217° (Lit. $Sdp._{17}$ 216—218°). Aufnahme o. F. wegen zu starken Untergrundes nicht möglich. Pl.-Nr. 1909, m. F., Sp. 0·04, t = 33; Ugd. st., Sp. m.; n = 19.

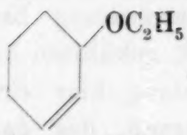
$\Delta\nu$ = 238 (0) (*e*); 311 (0) (*e*); 582 (0) (*e*); 855 (2) (*e*); 886 (0) (*e*); 972 (1) (*e*); 1024 (2*b*) (*e*); 1067 (4) (*e*); 1115 (1) (*e*); 1168 (0) (*e*); 1255 (3) (*e*); 1298 (5) (*e*); 1436 (8*b*) (*e*); 1650 ± 4·5 (6*b*) (*e*); 1736 ± 5 (2*b*) (*e*); 2851 (3) (*e*); 2888 (4) (*e*); 2926 (3) (*e*); 2964 (0?) (*e*).

16. *α-Terpineol*  (Fraenkel-Landau).

Schmp. 34—35° (Lit. 35°), $Sdp._{760}$ 214·1—215·6 (Lit. 219). Pl.-Nr. 488 (11. VIII. 1931), m. F., t = 10; Ugd. s., Sp. st.; n = 26.

$\Delta\nu$ = 289 (2) (*e*); 318 (1) (*e*); 368 (1*b*) (*e*); 429 (3) (*e*, *c*); 502 (2) (*e*, *c*); 543 (3) (*e*); 639 ($^1/_2$*b*) (*e*); 758 (7) (*e*, *c*); 801 (1) (*e*); 832 (2) (*e*); 917 (2) (*e*); 1019 (2) (*e*); 1078 (2) (*e*); 1145 (3*sb*) (*e*); 1244 (2*b*) (*e*); 1295 (4) (*e*); 1366 (4) (*e*); 1438 (8*b*) (*e*); 1673 (5) (*e*); 2844 (3*b*) (*e*); 2875 (3*b*) (*e*); 2917 (4*b*) (*e*); 2970 (3*b*) (*e*).

Das Ergebnis stimmt im wesentlichen, wenn auch nicht vollständig, mit dem von Bonino-Cella[21] und Bonichon[22] mitgeteilten überein.

17. *1-Äthoxy-cyclohexen 2*  . Herstellung durch R. Seka: 132 *g* feinst pulverisiertes Kaliumhydroxyd wurden am Wasserbad und Rückflußkühler in 1000 cm^3 abs. Alkohol gelöst, hierauf unter gleichzeitiger Erwärmung nach und nach 190 *g* reines Dibromcyclohexan hinzugefügt und 8 Stunden am Wasserbad gekocht. Nun wurde der überschüssige Alkohol sowie alles, was im Wasserbad bzw. bei vorsichtigem Erwärmen am Luftbad abdestilliert werden kann, entfernt (Destillat I). Der zurückbleibende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die sich dabei abscheidenden Teile des Reaktionsproduktes ausgeäthert. Das „Destillat I" wurde nun in einer gut wirkenden Kolonne vom Alkohol weitgehend befreit, der nach der Entfernung des Alkohols anfallende Rückstand in Wasser gegossen und so lang ausgeäthert, als eine entnommene Probe noch mit Schwefelsäure Rotfärbung zeigte. Die so gewonnenen Ätherextrakte wurden gereinigt, gut mit Wasser zur Entfernung von Alkohol gewaschen, mit frisch geglühtem Kaliumsulfat getrocknet und in einer hohen Fraktionierkolonne von Äther befreit. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wird nun zur Entfernung bromhaltiger Nebenprodukte durch wiederholtes Destillieren über Natrium gereinigt. Ausbeute 48 *g*. $Sdp._{728}$ 152—153° (Lit.: F. Hofmann, P. Damm, C. 1926 I 2343; $Sdp._{760}$ 154—155°). Pl.-Nr. 1690, m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1696, o. F., t = 9. Ugd. s. bis m., Sp. m.; n = 57.

---

[21] G. B. Bonino u. P. Cella, Mem. Acad. d'Ital. (1932) III, Nr. 4.

[22] P. Bonichon, Thèse, Bordeaux 1933.

$\Delta\nu$ = 271 (1) (*e*); 326 (3) (*e*, *c*); 378 (1) (*e*); 418 ($^1/_2$) (*e*); 454 (2) ($\pm$ *e*, *c*); 517 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 550 (1) (*e*, *c*); 668 (1) (*e*); 718 (1) (*e*); 811 (4) (*k*, *e*, *c*); 833 (2) (*k*, *e*); 880 (3) (*k*, *e*); 966 (2) (*k*, *e*); 1048 (3) (*k*, *e*); 1084 (1) (*k*, *e*); 1119 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1221 (3) (*k*, *e*); 1254 (00) (*k*, *e*); 1273 (0) (*k*, *e*); 1341 (1) (*k*, *e*); 1396 (0) (*k*, *e*); 1433 (5) (*k*, *e*); 1450 (4) (*k*, *e*); 1644 (5) (*f*, *e*); 2828 (2) (*k*, *e*); 2864 (8*b*) (*k*, *e*); 2925 (10*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2977 (2) (*q*, *k*, *e*); 3028 (6) (*q*, *k*).

18. *1, 2-Dibrom-cyclohexan* $C_6H_{10}Br_2$. Herstellung durch R. Seka (F. Hormann, P. Damm, l. c.): 100 *g* frisch destilliertes Cyclohexen wurden in 400 cm^3 frisch destilliertem Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung läßt man allmählich unter guter Kühlung 195 *g* Brom, das in 200 cm^3 Chloroform gelöst ist, zutropfen, wobei jedoch die Reaktionstemperatur nicht über + 3° steigen darf. Nach Beendigung der Bromaufnahme wird die Chloroformlösung zur Befreiung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wird das Chloroform zuerst am Wasserbad abdestilliert und dann das 1, 2-Dibromcyclohexan durch wiederholtes Destillieren im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute betrug 233 *g*. $Sdp._{12}$ 99—104°.

Bei den letzten Destillationen des 1, 2-Dibromcyclohexans wurde das Präparat in zwei Fraktionen zerlegt: die niedriger siedende Fraktion zeigte den $Sdp._{18}$ 106—107°, die etwas höher siedende Fraktion den $Sdp._{18}$ 107—108°.

Als nun eine Probe der höher siedenden Fraktion durch Eintauchen in flüssige Luft vorübergehend stark abgekühlt wurde, gelang es, in ihr eine auch noch in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung beständige Kristallisation herbeizuführen. Durch Impfen der stark gekühlten höher siedenden Fraktion mit den zuerst gewonnenen Kristallen gelang hier eine beträchtliche Abscheidung von kristallisiertem 1, 2-Dibromcyclohexan, das dann durch Abnutschen auf einer stark gekühlten Nutsche von den flüssig bleibenden Anteilen abgetrennt werden konnte. Der so gewonnene kristalline Anteil zeigte den Schmp. —6°.

Sowohl der kristalline, bei Zimmertemperatur wieder verflüssigte Anteil, als auch der nicht kristallisierende Teil des 1, 2-Dibrom-Cyclohexans wurden nun vor der Aufnahme nochmals durch Vakuumdestillation gereinigt.

Fraktion I. Flüssig. $Sdp._{12\,mm}$: 99—102°.

Fraktion II. Fest. Schmp. —6°, $Sdp._{12\,mm}$: 103—104°.

Aufnahme der Fraktion I, die gelbstichig war und sich langsam nach braun verfärbte, auf Pl.-Nr. 1687, m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1695, o. F., Sp. 0·04, t = 20. Aufnahme der gelbstichigen, aber lichtechten Fraktion II auf Pl.-Nr. 1685, m. F., t = 14; Pl.-Nr. 1686, o. F., t = 9. Die Spektren beider Fraktionen sind identisch! In beiden Fällen sehr starker Ugd. bei Aufnahme o. F.; n = 68.

$\Delta\nu$ = 175 (6) ($\pm$ *e*, *c*); 220 (0) (*k*, *e*); 234 (5) (*k*, *e*, *c*); 306 (5) (*k*, *f*, $\pm$ *e*); 358 ($^1/_2$) (*e*); 473 (3) (*k*, *f*, $\pm$ *e*, *c*); 537 (2) (*k*, *e*, *c*); 648 (11*b*) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 687 (2) (*k*, *e*); 804 (5) (*k*, *i*, *e*, *c*); 810 (2?) (*k*); 863 (2) (*k*, *e*, *c*); 904 (00) (*k*, *e*); 970 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1034 (3) (*k*, *e*); 1050 (1) (*k*, *e*); 1120 (1) (*k*, *e*); 1199 (4) (*k*, *e*); 1256 (2) (*k*, *e*); 1299 (1) (*k*, *e*); 1332 (1) (*k*, *e*); 1430 (2*b*) (*k*, *e*); 1446 (3*b*) (*k*, *e*); 2860 (6) (*p*, *k*, *e*); 2892 (6) (*p*, *k*, *e*); 2944 (12) (*q*, *k*, *e*); 2986 (12) (*q*, *k*, *e*).

Nach den Angaben von B. Rothstein[23], der allerdings nicht das kristallisierbare 1, 2-Dibromcyclohexan in Händen hatte, soll das aus Cyclohexen und Brom entstehende Präparat die reine Cis-Form des 1, 2-Dibromcyclohexans sein. Mit dieser Ansicht stimmen auch die Ergebnisse einer von O. Hassel[24] durchgeführten Untersuchung überein, der, soviel aus dem uns zur Verfügung stehenden Zentralblattauszug zu ersehen ist, mit einem bei —6·5° schmelzenden 1, 2-Dibromcyclohexan gearbeitet hat. Er hat also wahrscheinlich ein Präparat untersucht, das der kristallisierbaren Fraktion II vom Schmp. —6° entsprach. Auf Grund der Messung der Dipolmomente an diesem Präparat und anderen Cyclohexanderivaten sieht O. Hassel das von ihm untersuchte Präparat als Cis-Form des 1, 2-Dibromcyclohexans an.

Die endgültige Entscheidung darüber, ob hier wirklich eine reine und einheitliche Cis-Form vorliegt, dürfte wohl erst dann möglich sein, wenn auch die entsprechende Trans-Form einheitlich dargestellt und spektroskopiert werden kann.

---

[23] M. B. Rothstein, Ann. de Chim. (1931), Serie 10, XIV, 542; Chem. Zbl. (1931) I, 2048.

[24] O. Hassel, Trans. Farady Soc. **30** (1934) 874—876; Chem. Zbl. (1935) II, 673.

Studien zum Ramaneffekt

LXVI. Stickstoffkörper III

Von

K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 23. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

Wir berichten über die Ramanspektren der folgenden Substanzen: Mono- und Tetramethyl-harnstoff, N-Methyl- und N-Dimethyl-acetamid, N-Methyl- und N-Dimethyl-carbaminsäure-äthylester, β-Amino-äthyliden-aceton, N-Methyl- und N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton. Wegen Aufnahmsschwierigkeiten (Lichtempfindlichkeit, Färbung, Fluorescenz) sind die Ergebnisse für Methyl-harnstoff, Methyl-acetamid, Dimethyl-amino-äthyliden-aceton wenig befriedigend. Zahlenergebnisse im Anhang.

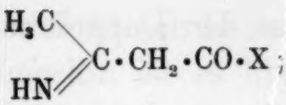
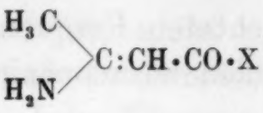
Diskussion der Ergebnisse.

An Hand von Figur 1, in der passende Beispiele des nun vorliegenden Beobachtungsmateriales zusammengestellt sind, soll die Diskussion geführt werden.

A. Die Ketimid-Enamin-Tautomerie des β-Amino-crotonsäure-esters (Nr. 7) haben wir schon an anderer Stelle[1] diskutiert, ohne jedoch zu einem endgültigen Schluß kommen zu können. Wir hatten gehofft, durch Bearbeitung eines ähnlichen Falles, des β-Amino-äthyliden-acetons (Nr. 3), weitere Anhaltspunkte für die Deutung der Spektren zu erhalten. Leider ist die Qualität der erhaltenen Streuspektren hier nicht so einwandfrei wie bei den Estern.

Zur Diskussion stehen zunächst die Formen:

[1] K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 976.

I. Ketimide  II. Enamine 

mit X=R (Keton) und X=OR (Ester). Erstere Form hat eine C:N- und eine ungestörte, durch eine Methylengruppe vom Ein-

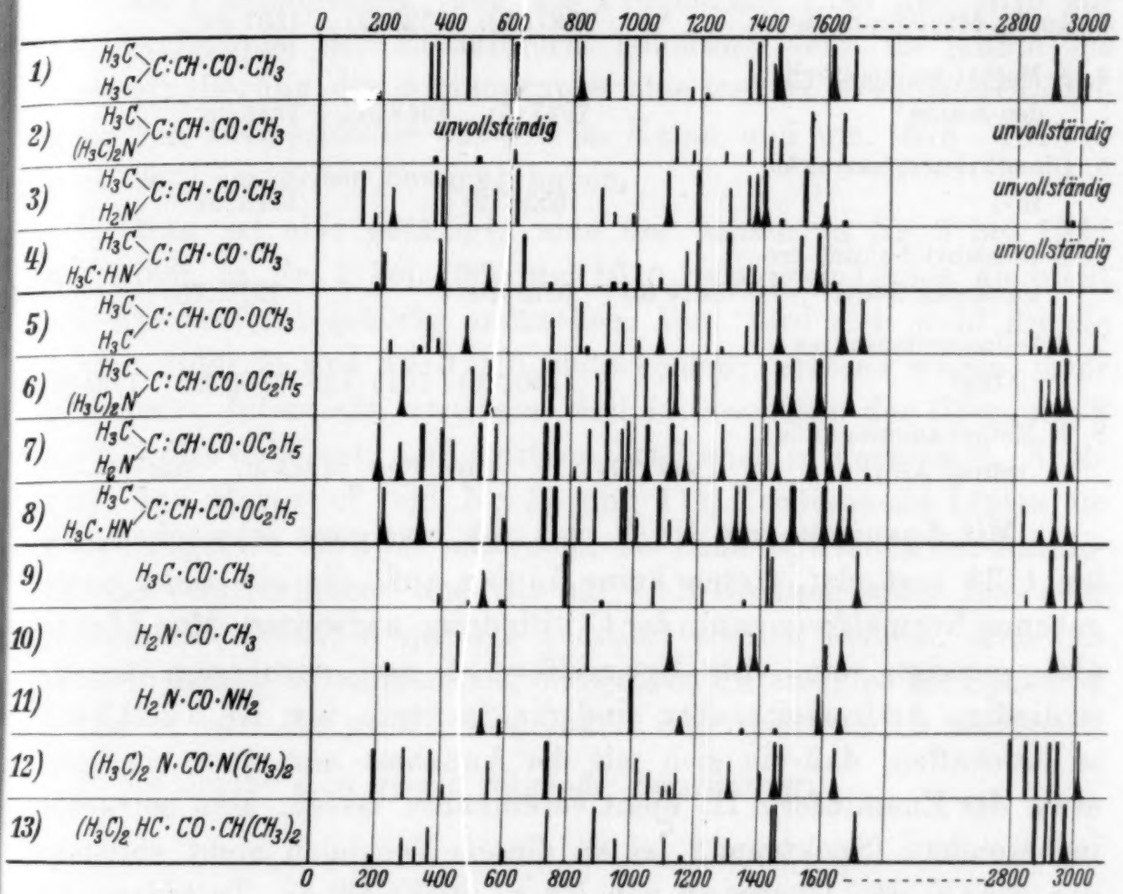


Fig. 1. Beispiele für die spektralen Veränderungen bei Einführung der Aminogruppe in das Molekül.

1. Mesityloxyd; 2. N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton; 3. dasselbe, nicht methyliert; 4. dasselbe, mono-methyliert; 5. Dimethyl-acrylsäure-methylester; 6. N-Dimethyl-amino-crotonsäure-äthylester; 7. dasselbe nicht methyliert; 8. dasselbe monomethyliert; 9. Aceton; 10. Acetamid; 11. Harnstoff; 12. Tetramethyl-harnstoff; 13. Di-isopropyl-keton. Alle Beobachtungen stammen aus unserem Laboratorium. Thatte-Joglekar[2] haben später Messungen an Harnstoff, Formamid, Acetamid, Benzamid mitgeteilt, die jedoch keine Verbesserung bedeuten, vielmehr unvollständig und stellenweise unrichtig sind; sie wurden nicht berücksichtigt.

fluß des Molekülrestes geschützte C:O-Gruppe; der Normalwert[3] der zugehörigen C:O-Frequenz sollte für Ketone bei ungefähr 1710, für Ester bei 1734 liegen. Die in den Molekülen 1 bis 8

[2] V. N. Thatte u. M. S. Joglekar, Phil. Mag. **19** (1935) 1116.

[3] Vgl. K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Z. physik. Chem. B **27** (1934) 176.

beobachteten Frequenzen im Gebiet der Doppelbindung sind im folgenden zusammengestellt.

1. Mesityloxyd		1619 (15)		1685 (5)	
2. N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton		1548 (4)		1648 (4)	
3. Amino-äthyliden-aceton		1527 (10)	1595 (2)	1661 (00)	
4. N-Methyl-amino-äthyliden-aceton		1517 (6)	1568 (8)	1618 (0)	
5. Dimethyl-acrylsaures Methyl		1653 (12)		1715 (5)	
6. N-Dimethyl-β-amino-crotonsaures Äthyl	1495 (6)	1575 (20)		1678 (15)	
7. β-Amino-crotonsaures Äthyl		1560 (20)	1615 (12)	1663 (6)	1734 (0)
8. N-Methyl-amino-crotonsaures Äthyl	1504 (17)	1601 (17)		1648 (6)	1682 (3)

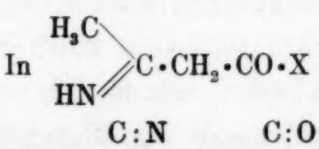
Mit Ausnahme von Nr. 7, wo sich eine ganz schwache Linie bei 1734 vorfindet, treten keine Linien auf, die die oben angegebenen Normalfrequenzen der CO-Bindung aufweisen. Man könnte also geneigt sein, die Ketimidform I von vornherein auszuschließen. Andrerseits aber sind die Spektren von Nr. 3 und Nr. 7 so beschaffen, daß sie sich mit der Annahme nur einer einzigen, etwa der Enaminform II, nicht vereinbaren lassen. Man betrachte insbesondere (Spektrum 2 ist zu diesem Vergleich nicht vollständig genug) den Übergang von Nr. 6 nach Nr. 7: Trotzdem die Zahl der Atome um 6, die der Gruppen um zwei *abnimmt*, nimmt die Zahl der Frequenzen im Gebiet unter 1800 von 18 auf 24 *zu*; dabei handelt es sich in beiden Fällen um voll ausgebildete, gesicherte Streuspektren.

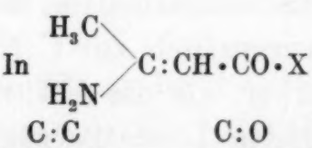
Ebenso wie die Zahl der Streulinien spricht die Lage der Doppelbindungslinien für die Existenz einer zweiten Molekülform. Wird die Enaminform durch Dimethylierung der NH_2-Gruppe fixiert, dann lehrt Fig. 1 und obige Zahlenzusammenstellung, daß die C:C *und* die C:O-Frequenz beim Übergang von 1 nach 2 bzw. von 5 nach 6 erniedrigt wird; die Erniedrigung beträgt für erstere 71 bzw. 78, für letztere 37 bzw. 37 in Keton bzw. Ester. Nun ist es von anderen Erfahrungen her bekannt, daß die HC:CH-Gruppe einen konstitutiven Einfluß viel weniger abschirmt als eine CH_2- oder gar $CH_2—CH_2$-Gruppe. Es ist also verständlich, daß durch die Einführung des N-Atoms eine Erniedrigung der

CO-Frequenz bewirkt wird, obwohl N und CO hier nicht benachbart sind; immerhin ist es überraschend, daß die Erniedrigung von gleicher Größenordnung ist wie etwa beim Übergang von Nr. 9 nach 10 bzw. von Nr. 13 nach Nr. 12 der Fig. 1. Aber sicher ist es abwegig nun beim Übergang zu den Molekülen Nr. 3 und Nr. 7 anzunehmen, daß die Frequenzen 1595 und 1615 zur Carbonylgruppe der Enaminform gehören; denn da müßte die Entmethylierung der Aminogruppe eine weitere Frequenzerniedrigung um $1648-1595=53\,cm^{-1}$ im Keton und um $1678-1615=63\,cm^{-1}$ im Ester bewirkt haben.

Man ist also genötigt, eine der beiden in Nr. 3 bei 1527 und 1595, in Nr. 7 bei 1560 und 1615 gelegenen Linien als nicht zur Enaminform gehörig anzusehen. Man wird sich wohl für die Linien 1595 (2) und 1615 (12) entscheiden; erstens wegen ihrer geringeren Intensität, zweitens weil insbesondere der Übergang 2 nach 3 dies nahelegt; und drittens, weil auch in Formamid, Acetamid und Harnstoff (vgl. Nr. 10 und 11), Propionamid Linien im Frequenzgebiet um 1600 auftreten, bei Dimethylierung der Aminogruppe verschwinden[4] und als zur C:N-Bindung einer Iso- oder ψ-Form HN:C(OH)·R gehörig gedeutet werden können. Man beachte in diesem Zusammenhang den großen Unterschied der Spektren 9 und 11 und die große Ähnlichkeit der Spektren 12 und 13.

Es ergibt sich somit folgende Zuordnung:





	C:N	C:O	C:C	C:O
Keton, X = CH_3:	1595 (2)	?	1527 (10 *b*)	1661 (00)
Ester, X = OR:	1615 (12)	1734 (0).	1560 (20 *b*)	1663 (6 *b*)

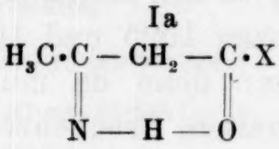
Man sieht, daß die der Carbonylgruppe zugeordneten Linien mit einer Ausnahme unerwartet schwach sind. Dies ist ganz die gleiche Unstimmigkeit, auf die wir[5] bei der Deutung der Spektren der enolisierungsfähigen Moleküle von Acetylaceton und Monomethyl-acetyl-aceton gestoßen sind. Wir haben schon damals darauf verwiesen, daß vielleicht die von HANTZSCH und SIDGWICK auf Grund gewisser Anomalien der Enole vorgeschlagene Ringform (engl. „chelated compound", „Scheeren"-Verbindung), die in

[4] Im dimethylierten Acetamid ist jedoch diesbezüglich eine Störung unbekannten Ursprunges vorhanden.

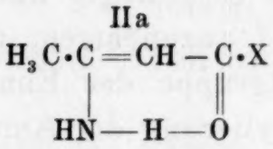
[5] K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1465.

den letzten Jahren sehr häufig in der Literatur erörtert wird, aus der Schwierigkeit heraushelfen könnte. In unserem Falle wären *beide* in Betracht kommenden Formen befähigt, eine Scheerenbindung einzugehen:

Ia



IIa



Bei Dimethylierung der Aminogruppe entfällt diese Möglichkeit für beide Formen, bei Monomethylierung entfällt nur Form I. Allerdings ist die Zusatz-*Annahme* nötig, daß diesen Konfigurationen keine oder eine nur sehr schwache C:O-Frequenz zukommt. Mit der Ausbildung solcher Ringformen erklären auch Errera-Mollet[6] und Freyman-Freyman[7] das Fehlen der OH-Bande im Absorptionsspektrum des enolisierten Acetylacetons und Acetessigesters:



Aber selbst wenn mit der Existenz von Scheerenverbindungen gerechnet werden darf, kommen wir beim Versuch, die Spektren Nr. 4 und 8 zu deuten, zu Widersprüchen, die wir bisher nicht aufklären konnten. Im Monomethyl-amino-äthyliden-aceton Nr. 4 ist die vermutlich zur C:N-Bindung gehörige Linie 1568 (8) merklich stärker als die C:C-Frequenz 1517 (6); es müßte also die Ketimidform I relativ gegen die Verhältnisse im Molekül Nr. 3 an Häufigkeit zugenommen haben; da die Möglichkeit zur Bildung der Ringform I*a* jetzt entfällt, müßte eine „normale“ CO-Frequenz um 1710 auftreten, was nicht zutrifft.

Ebenso unverständlich sind uns die Verhältnisse im Spektrum Nr. 8. Daß gegenüber Nr. 7 Veränderungen im Molekül eingetreten sind, die nicht nur durch den Zuwachs einer Methylgruppe erklärbar sind, erkennt man am ganzen Spektrum; es verschwinden kräftige Linien und statt ihrer treten neue auf. Insbesondere fehlt in der sonst einwandfreien Aufnahme die NH-Frequenz. Man wird also die Form II ausschließen und sich auf I und II*a* beschränken müssen. Ferner hat auch hier die C:N-

[6] J. Errera u. Pol. Mollet, J. de phys. et le Ra. **6** (1935) 281.

[7] M. Freyman u. R. Freyman, J. de phys. et le Ra. **7** (1936) 506.

Frequenz 1601 (17) an Intensität gewonnen. Es müßten also viel Moleküle in Form I vorliegen; wohin gehören aber nun die restlichen Frequenzen 1648 (6) und 1682 (3), die weder zur Form I noch zu II*a* passen?

Wir kommen somit trotz Erweiterung der Erfahrungsgrundlagen zu demselben Ergebnis wie früher: Aus dem Verhalten der Spektren beim Übergang von den Molekülen Nr. 1 bis 4 bzw. Nr. 5 bis 8 glauben wir mit Sicherheit den Schluß ziehen zu können, daß Amino-äthyliden-aceton und β-Amino-croton-ester *in mehr als nur einer Molekülform*[8] vorkommen müssen. Beim Versuch, bestimmte Formen zur Erklärung des spektralen Befundes heranzuziehen, stoßen wir auf Widersprüche, deren Lösung uns bisher nicht gelungen ist.

B. Zahlenergebnisse.

a) Ist das N-Atom Substituent der Carbonylgruppe in der Konfiguration N·CO·Y, dann wird die C:O-Frequenz erniedrigt um Beträge, die sich je nach dem Substituenten Y innerhalb der Grenzen 7 bis 63 cm^{-1} bewegen, wenn jeweils auf die CO-Frequenz in R·CO·Y als Normalwert bezogen wird (vgl. auch KOHLRAUSCH-PONGRATZ[3]).

b) Ist das N-Atom Substituent der Äthylengruppe in der Konfiguration $\begin{matrix} H_3C \\ \\ N \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH{\cdot}CO{\cdot}X$, dann wird in den bisher bekannten Beispielen Nr. 2 und 6 bzw. 3 und 7 der Fig. 1 die C:C-Frequenz relativ gegen ihren Wert in der Konfiguration $(H_3C)_2C{:}CH{\cdot}CO{\cdot}X$ erniedrigt um die Beträge 71 und 78 bzw. 89 und 93 cm^{-1}.

c) Wird in der Konfiguration $HC(CH_3)_2$ die Methingruppe CH durch N ersetzt, dann tritt eine typische Veränderung (Erniedrigung) der CH-Valenzfrequenzen ein. (Vgl. dazu Beispiel 12

[8] Herr Geheimrat v. AUWERS hat [Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 295] uns einen kleinen Vorwurf daraus gemacht, daß wir[1] schrieben, es sei aus dem spektrochemischen Verhalten des Körpers „der bestimmte Schluß" gezogen worden, daß die Enamin-Form allein vorhanden sei; während die Spektrochemie niemals darüber Aufschluß geben könne, ob eine Substanz vollkommen einheitlich sei. Nachdem wir sehen, daß unsere Ausdrucksweise Anstoß erregt hat, geben wir natürlich zu, daß sie schlecht war. Wir hielten es für selbstverständlich, daß eine experimentell gewonnene ausschließende Aussage: „Ein Ding oder eine Erscheinung ist *nicht* vorhanden", *grundsätzlich* nur innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der Methodik gemeint sein kann.

und 13 der Fig. 1, sowie KOHLRAUSCH[9] und KAHOVEC-KOHLRAUSCH[10]). Zahlenmäßig ergibt sich:

$(H_3C)_2N$ nicht benachbart mit CO:					
$(H_3C)_2N \cdot H$	2776 (10)	2816 (6)	2890 (3)	2921 (8)	2964 (8)
$(H_3C)_2N \cdot CH_3$	2765 (10)	2815 (5)		2945 (5)	2970 (4)
$(H_3C)_2N \cdot NH_2$	2762 (8)	2812 (4)	2851 (1)	2947 (10)	2983 (3)
$(H_3C)_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$ . .	2770 (6)	2820 (4)		2930 (4)	2974 (10)

$(H_3C)_2N$ benachbart mit CO:						
$(H_3C)_2N \cdot CO \cdot OR$ . . .	2791 (1)	2871 (4)	2900 (2)	2932 (6)	2976 (4)	
$(H_3C)_2N \cdot CO \cdot R$ . . .	2815 (2)	2866 (1)		2936 (9)	2978 (4)	3026 (4)
$(H_3C)_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$.	2795 (8)	2844 (7)	2879 (10)	2922 (9)	2945 (10)	— 3010 (7)
$(H_3C)_2N \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot R$	2810 (3)	2860 (5)	2913 (12)	2942 (12)	2966 (3)	3023 (8 *b*)

Bei diesen Zahlenangaben ist zu berücksichtigen, daß in einigen der angeführten Beispiele „normale" CH-Frequenzen überlagert sind.

Nimmt man zu dem in *a), b), c)* Gesagten die bekannte Tatsache (vgl. etwa Lit. 7), daß die N·C-Bindung fester ist als die C·C-Bindung, dann kann man in folgender Art zusammenfassen: Beim Übergang $C\overset{a}{-}C\overset{b}{-}X$ nach $N\overset{a}{-}C\overset{b}{-}X$ nimmt die Valenzfederkraft *a* zu, *b* dagegen ab; wobei letzteres bisher für N·C:O, N·C:C, N·C·H sicher gestellt erscheint.

d) Die NH-Frequenzen der Aminogruppe sind im allgemeinen mit Sicherheit nur zu bestimmen, wenn Aufnahmen o. F. und damit Erregung durch Hg *q* und Hg *k* möglich ist; von Hg *e* erregt fallen die NH-Frequenzen sehr häufig mit Quecksilberlinien (z. B. 19593) zusammen. Für die Konfiguration $H_2N \cdot CO$ liegen folgende brauchbare Beobachtungen vor.

Carbaminsäure-methylester .	3348 (2 *b*)		
Carbaminsäure-äthylester .	3348 (3 *b*)		
Formamid	3342 (1 *b*)	3372 (1 *b*)	
Aminocrotonsäure-ester . .	3340 (5 *b*)		
Harnstoff	3218 (1 *b*)	3383 (3 *b*)	3462 (2 *b*)

[9] K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 569; Mh. Chem. **68** (1936) 349.

[10] L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **145** (1936) 579; Mh. Chem. **68** (1934) 359.

Die ersten vier dieser fünf Beispiele scheinen den Normalfall darzustellen und die Normalwerte für die NH-Frequenzen einer mit einer Doppelbindung benachbarten NH_2-Gruppe zu geben. Es läßt sich nun folgende Übersicht geben:

Valenz-Frequenzen der Aminogruppe NH_2:

In $H_2N \cdot R$		3313 (3)	3367 (1)	
$H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$		3328 (4*b*)	3394 (2)	
$H_2N \cdot CO \cdot R$ . . .			3346 (2*b*)	
$H_2N \cdot NH_2$ . . .	3181 (10*b*)	3263 (7*b*)	3332 (7*b*	
$H_2N \cdot CO \cdot NH_2$ . .		3218 (1*b*)	3383 (3*b*)	3462 (2*b*)

Es ist also ein ganz beträchtliches Frequenzintervall von etwa 300 cm^{-1}, innerhalb dessen NH-Frequenzen auftreten. Sogar bei einer und derselben Substanz kann das Intervall groß sein; bei Harnstoff ist es mit 244 cm^{-1} am größten. Vielleicht hängt dies mit der Verschiedenheit der beiden Aminogruppen zusammen, von denen bekanntlich nur eine basische Eigenschaften hat.

Anhang.

1. *Methyl-Harnstoff* $H_3C \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). 5 *g* wurden in 30 cm^3 Leitfähigkeitswasser gelöst und ultrafiltriert. Auf Platte Nr. 1647 wurde eine Aufnahme mit gefiltertem Erregerlicht (m. F.) und der Expositionszeit t = 38 Stunden gemacht; auf sehr starkem kontinuierlichen Untergrund (Ugd. s. st.) ergab sich ein schwaches Streuspektrum (Sp. s.) mit n = 7 Streulinien.

$\Delta\nu$ = 515 ($^1/_2$) (*e*); 604 (0) (*e*, *c*); 910 (4*b*) (*f*, *e*); 1165 (1) (*e*); 1413 (2) (*e*); 1595 ($^1/_2$?) (*e*).

Dieses Ergebnis ist wenig befriedigend und jedenfalls unvollständig.

2. *Tetramethyl-Harnstoff* $(H_3C)_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Herstellung aus N-Dimethyl-Harnstoff-Chlorid (Fraenkel-Landau) in benzolischer Lösung durch Einleiten von trockenem Dimethyl-Amin. Nach Abdestillieren des Benzols in der Kolonne wird einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck destilliert. Sdp. 166·0 bis 167·2° (Lit. 165—167°). Pl.-Nr. 1501, m. F., t = 14; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1502, o. F.; Ugd. m., Sp. st.; n = 62.

$\Delta\nu$ = 197 (2) (*e*, *c*); 286 (4) ($\pm e$); 373 (4) (*f*, *e*, *c*); 413 (1) (*e*); 550 (3) (*e*, *c*); 735 (10) (*k*, *g*, *f*, *e*, *c*); 779 (1) (*k*, *e*); 915 (3) (*k*, *f*, *e*); 1021 (3) (*k*, *f*, *e*); 1058 (2) (*k*, *e*); 1101 (1) (*k*, *e*); 1125 (1) (*e*); 1142 (2) (*k*, *e*); 1313 (3*b*) (*k*, *f*, *e*); 1406 (2) (*k*, *e*); 1455 (8*b*) (*k*, *e*); 1473 (5) (*k*, *e*); 1639 ± 9 (4*b*) (*k*, *e*); 2582 (1) (*k*); 2653 ($^1/_2$) (*k*); 2795 (8) (*q*, *k*); 2844 (7) (*q*, *k*, *e*); 2879 (10) (*k*, *i*, *e*); 2922 (9) (*k*, *e*); 2945 (10*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3010 (7*b*) (*q*, *o*, *k*, *e*).

3. *N-Methyl-Acetamid* $H_3C \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$. Herstellung durch Einleiten von Methylamin in Essigsäureanhydrid; zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.$_9$ 83·6—84·0°; die Substanz bleibt auch bei Zimmertemperatur flüssig.

Sdp_{760} 201·7—204·7° (Lit. 202—205°). Nach der Bestrahlung m. F. und o. F. ergibt sich bei der nachträglichen Destillation ein tiefer siedender Vorlauf, was vielleicht ein Zeichen teilweiser Zersetzung infolge Bestrahlung sein kann. Pl.-Nr. 1424, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1425, o. F., t=9½; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st.; n=46.

$\Delta\nu$=438 (2) (*k*, *e*, *c*); 623 (4) (*k*, *f*, *e*, *c*); 660 (1) (*k*, *e*); 878 (5) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*, *c*); 914 (4) (*k*, *e*); 1001 (4) (*k*, *e*); 1157 (1) (*k*, *e*); 1304 (3) (*k*, *e*); 1370 (1) (*k*, *e*); 1407 (3) (*k*, *i*, *e*); 1429 (3) (*k*, *e*); 1464 (2) (*k*, *e*); 1631 (00) (*e*); 1756 (00?) (*e*); 2733 (0) (*k*); 2810 (½) (*k*); 2935 (8) (*q*, *k*, *e*); 2970 (4) (*q*, *p*, *k*); 3020 (2) (*q*, *k*); 3311 (½) (*q*, *k*).

4. *N-Dimethyl-Acetamid* $(H_3C)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. Die Substanz wurde zweimal durch Einleiten von trockenem Dimethylamin in Essigsäure-anhydrid hergestellt und nach Reinigung durch je zweimalige Destillation aufgenommen. Sdp. 168·4 bis 169·4° (Lit. 165·5°). Pl.-Nr. 1399, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1398, o. F., t=9; Pl.-Nr. 1409, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1410, o. F., t=9; Ugd. s. bis st., Sp. st.; n=51.

$\Delta\nu$=423 (2*b*) (*k*, *i*, *e*, *c*); 472 (1) (*k*, *e*); 595 (3*b*) (*k*, *e*, *c*); 736 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 870 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 960 (2) (*k*, *e*); 1020 (1) (*k*, *e*); 1190 (1) (*k*, *e*); 1357 (1) (*k*, *e*); 1418 (4*b*) (*k*, *e*); 1453 (4*b*) (*k*, *e*); 1501 (2) (*k*, *e*); 1606 (3) (*k*, *e*); 1640 (2) (*e*); 1717±7½ (2) (*e*); 2815 (2) (*k*); 2866 (1) (*k*); 2936 (9*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2978 (4) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3026 (4) (*q*, *k*).

5. *N-Methyl-carbaminsäure-äthylester* $H_3C\cdot HN\cdot CO\cdot OC_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Sdp. 169·8—171·0° (Lit. 170°). Pl.-Nr. 1343, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1344, o. F., t=9½); Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st.; n=54.

$\Delta\nu$=171 (2) (±*e*); 376 (6*b*) (*f*, ±*e*, *c*); 502 (6*b*) (*k*, *e*, *c*); 517 (4) (*e*, *c*); 606 (½) (*e*, *c*); 773 (½) (*f*, *e*, *c*); 887 (6) (*k*, *e*, *c*); 942 (5*b*) (*k*, *e*); 1030 (3) (*k*, *e*); 1102 (3*b*) (*k*, *e*); 1169 (4*b*) (*k*, *e*); 1263 (2*b*) (*k*, *e*); 1300 (1) (*k*, *e*); 1416 (1) (*e*); 1451 (5*b*) (*k*, *e*); 1685±7 (2*b*) (*e*); 2806 (4*b*) (*q*, *k*); 2873 (3*b*) (*p*, *k*, *e*); 2897 (6) (*k*); 2934 (8*b*) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2973 (8*b*) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3344 (2*b*) (*q*, *k*).

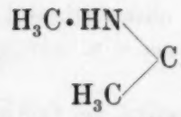
6. *N-Dimethyl carbaminsäure-äthylester* $(H_3C)_2N\cdot CO\cdot OC_2H_5$. Herstellung analog L. Schreiner (J. prakt. Chem. (2) **21**, 125) aus der wäßrigen Lösung von Dimethylamin und Chlor-kohlensäure-äthylester. Sdp. 144·4—144·8 (Lit. 139 bis 140°). Pl.-Nr. 1656, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1657, o. F., t=9; Ugd. m. bis st., Sp. st.; n=49.

$\Delta\nu$=186 (1) (±*e*); 251 (1) (*e*); 358 (3) (±*e*, *c*); 538 (2) (*k*, *e*, *c*); 608 (1) (*e*); 622 (1) (*k*, *e*, *c*); 739 (0) (*k*, *e*); 783 (1) (*k*, *e*, *c*); 843 (3) (*k*, *e*, *c*); 884 (½) (*k*, *e*); 995 (2*b*) (*e*); 1013 (4) (*k*, *e*); 1270 (1) (*k*, *e*); 1306 (½) (*k*, *e*); 1388 (1) (*k*, *e*); 1446 (3*b*) (*k*, *e*); 1493 (½) (*e*); 1695±6½ (½) (*e*); 2791 (1) (*k*); 2871 (4) (*k*, *e*); 2900 (2) (*q*, *k*); 2932 (6*b*) (*q*, *k*, *e*); 2976 (4*b*) (*q*, *p*, *k*, *e*).

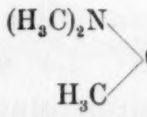
7. *β-Amino-Äthyliden-aceton* $\begin{matrix} H_2N \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. Herstellung (Combes, C. R. Acad. Sci. Paris **108**, 1252) aus Acetyl-aceton und gasförmigen Ammoniak dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Sdp. 213·0—214·8° (Lit. 209°);

Schmp. 38·2—39·2° (Lit. 43°). Die Substanz verfärbt sich bei längerem Erhitzen und Bestrahlen nach gelb; daher fehlt der violette Spektralteil. Pl.-Nr. 1509 und 1510, beide m. F. und bei Aufnahmstemperatur $\vartheta = 42°$; das erste Mal Spaltbreite 0·06, t = 10; dann Spalt 0·04, t = 4; Ugd. m., Sp. st.; n = 38.

$\Delta\nu$ = 142 (6) ($\pm e$); 172 (1) ($\pm e$); 233 (3 *b*) (*e*); 368 (5) (*f*, $\pm e$, *c*); 394 (4) ($\pm e$, *c*); 480 (3) ($\pm$ *e*, *c*); 549 (2) ($\pm e$); 624 (10) (*g*, *f*, $\pm e$, *c*); 892 (3) (*e*); 931 (1) (*e*); 986 (1) (*e*); 1101 (8 *b*) (*f*, *e*); 1189 (5) (*e*); 1296 (3 *b*) (*f*, *e*); 1353 (4) (*e*); 1375 (4 *b*) (*e*); 1404 (6 *b*) (*e*); 1450 (00) (*e*); 1527 (10 *b*) (*e*); 1595 (2 *b*) (*e*); 1661 (00) (*e*); 2926 (2) (*e*); 2973 (0) (*e*).

8. *N-Methyl-β-amino-äthyliden-aceton*  lung durch Einleiten von Methylamin in Acetyl-aceton. Dreimalige Fraktionierung unter vermindertem Druck. $Sdp._{19}$ 99·8—100·8°; Schmp. 39·0—39·9° (Lit. unbekannt). Pl.-Nr. 1514, m. F., t = 6, $\vartheta = 40°$; Ugd. m., Sp. st.; n = 31.

$\Delta\nu$ = 193 ($^1/_2$) ($\pm e$); 204 (3) (*e*, *c*); 383 (4 *b*) (*g*, *f*, $\pm e$, *c*); 535 (2 *b*) (*e*, *c*); 644 (7) (*f*, *e*, *c*); 736 (0) (*e*); 829 (2) (*f*, *e*); 933 ($^1/_2$) (*e*); 964 (0) (*e*); 1003 (2) (*e*); 1076 (1) (*e*); 1155 (3) (*f*, *e*); 1192 (4) (*e*); 1290 (3 *b*) (*e*); 1350 (2) (*e*); 1374 (2) (*e*); 1457 (1) (*e*); 1517 (6) (*e*); 1568 (8 *b*) (*e*); 1618 (00) (*e*); 2920 (2) (*e*).

9. *N-Dimethyl-β-amino-äthyliden-aceton*  stellung aus Acetyl-aceton und Dimethyl-amin. $Sdp._{12}$ 125·0—125·5° (Lit. unbekannt). Die im Rohzustande intensiv gelb gefärbte Substanz konnte auch nicht durch mehrmalige Vakuumdestillation und Zusatz von Tierkohle farblos erhalten werden. Analysenergebnis: 5·235 *mg* Sbst.: 12·40 *mg* CO_2, 4·67 *mg* H_2O. — 6·198 *mg* Sbst.: 14·69 *mg* CO_2, 5·64 *mg* H_2O. Daher:

$C_7H_{13}ON$. Ber. C 65·90, H 10·25.

Gef. „ 64·38, „ 9·95.
„ 64·64, „ 10·18.

Pl.-Nr. 1528, m. F., t = 3, $\vartheta = 44°$; Pl.-Nr. 1531, mit Grünfilter (nur Hgc-Erregung), t = 8, $\vartheta = 40°$; beide Male rotempfindliche Superpanplatte.

$\Delta\nu$ = 369 (0); 502 (0); 617 (1); 1120 (3); 1177 (1); 1283 (1); 1353 (1); 1419 (2); 1454 (2); 1548 (4); 1648 (4).

Infolge der ungünstigen Versuchsbedingungen ist das Ergebnis sehr dürftig.

Die Fällbarkeit (Flockung) des komplexen Trithioharnstoffcuprochlorides aus seiner wässerigen Lösung

Von
E. Storfer

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien
(Eingegangen am 8. 3. 1937, vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Nachdem bereits in früheren Arbeiten[1] die in der wässerigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides herrschenden Gleichgewichte und die Flockbarkeit[2] der 3 möglichen komplexen Thioharnstoffverbindungen des Kupferchlorürs mittels KCl untersucht worden waren, seien nunmehr weitere Versuche über die Einwirkung anderer, fällend wirkender Agenzien mitgeteilt.

Ausgehend von der Beobachtung, daß wohl alle anorganischen Verbindungen (Elektrolyte), nicht aber alle organischen Stoffe flockend auf die wässerige Trithioharnstoffcuprochloridlösung wirken, wurde eine Zweiteilung der vorliegenden Untersuchung vorgenommen. Der erste Teil befaßt sich mit der Frage, welche organischen Verbindungen Fällung bewirken und welche Gesetzmäßigkeiten diesem Phänomen zugrundeliegen (I). Der zweite Teil ist der quantitativen Untersuchung der Flockbarkeit durch anorganische Verbindungen vorbehalten (II).

I.

Die bekannte Erscheinung, in der wässerigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides durch Zugabe einer Lösung eines anorganischen Stoffes Fällung zu bewirken, legte es nahe, auch andere, organische Flockungsagenzien aufzusuchen. Die ersten Versuche wurden mit Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Zitronensäure ausgeführt, wobei — wie schon auch von anderer Seite beschrieben — nur die Oxalsäure Niederschlagsbildung erkennen ließ[3].

[1] E. Storfer, Dissertation (Universität Wien 1932). Mh. Chem. **65** (1934) 21, 36 u. 53.

[2] Auch im folgenden wird statt „Fällung" der aus der Kolloidlehre stammende Ausdruck „Flockung" gebraucht, um die Ähnlichkeit im Verhalten des Trithioharnstoffcuprochlorides und gewisser Kolloide stärker zu betonen.

[3] Vgl. Teil II dieser Mitteilungen; Ferner V. Kohlschütter und C. Brittlebank, Liebigs Ann. Chem. **349** (1906) 239; V. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 1153.

Tabelle 1.

Substanz	Dissoziations-Konstante K:	Flockung: + = Niederschlagsbildung, − = keine Fällung
Ameisensäure	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	−; nach 8 Wochen +
Essigsäure	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	−
Monochloressigsäure	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	−
Dichloressigsäure	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	+
Phenylessigsäure	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	−
Acrylsäure	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	−
Malonsäure	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	−
Oxalsäure	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	+
Bernsteinsäure	10^{-5}	−
Dibrombernsteinsäure	$3 \cdot 10^{-2}$	+
Maleinsäure	$1 \cdot 10^{-2}$	+
Weinsäure	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	−
Zitronensäure	$8 \cdot 10^{-4}$	−
Benzolsulfosäure	10^{-1}	+
p-Toluolsulfosäure	10^{-1}	+
Sulfanilsäure	$6 \cdot 10^{-4}$	−
Sulfosalicylsäure	—	−; ölige Abscheidung nach Wochen
Salicylsäure	$1 \cdot 10^{-3}$	−
Pikrinsäure	10^{-1}	+
1-Naphthol-3-sulfosäure	—	+; nach zwei Tagen
Naphthylaminsulfosäure, 1,4	—	+
Naphthionsäure-α	—	−
Dimethyldioxim	—	−
Saccharin	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ od. $4 \cdot 10^{-3}$	−
Diphenylcarbazid	—	−; rötliche Färbung
Borsäure	$6 \cdot 10^{-10}$	−
Fluorwasserstoffsäure	$7 \cdot 10^{-4}$ od. $2 \cdot 10^{-5}$	+; vgl. S. 239.
Wasserstoffperoxyd	10^{-12}	+; „ „ 239.

Nun wurde eine Reihe organischer Substanzen als Flockungsreagens für wässerige Trithioharnstoffcuprochloridlösung erprobt; ein Teil dieser Versuchsergebnisse findet sich in der vorstehenden Tabelle 1. Die Konzentration der Trithioharnstoffcuprochloridlösung variierte zwischen 0·2 und 0·3 normal. — In der ersten Kolonne der Tabelle 1 sind die Namen der untersuchten Fällungs-

mittel, in der zweiten Spalte deren Dissoziationskonstante K[4] und in der dritten Spalte der positive oder negative Ausfall der Flockungsprobe wiedergegeben.

Zur Anwendung gelangte eine kalt gesättigte Lösung des Reagens in Wasser oder — bei zu geringer Wasserlöslichkeit — in sehr verdünntem Alkohol. Bei positivem Ausfall der Probe erfolgte fast stets eine anfänglich amorphe Fällung mit vorausgehender Trübung; doch nach geraumer Zeit wird der Niederschlag deutlich makrokristallin. Bei einigen Versuchen war die „Vorfällung" sogar ölig.

Die vorgenommenen Versuche zeigten deutlich, daß eine Niederschlagsbildung nur bei genügend großer Dissoziationskonstante K auftreten könne. Diese Grenze scheint bei $K \sim 10^{-3}$ zu liegen. So erhält man beispielsweise bei Oxalsäure ($K = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$) noch momentane Fällung, während Monochloressigsäure ($K = 10^{-3}$) auch nach wochenlangem Stehen mit wässeriger Trithioharnstoffcuprochloridlösung völlig klar bleibt. Noch deutlicher wird der Einfluß der Dissoziationskonstante, wenn man chemisch verwandte Substanzen wie Mono- und Dichloressigsäure vergleichend betrachtet.

Allerdings zeigt die Tabelle auch Ausnahmen von dieser Regel; beispielsweise ergab Ameisensäure nach 6—8 Wochen eine Niederschlagsbildung mit Trithioharnstoffcuprochlorid in Form großer, schöner Kristalle. Diese Erscheinung ist vielleicht so zu erklären, daß eine starke Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration auftrat. Bekanntlich[5] steigt sowohl die Leitfähigkeit als auch die Wasserstoffionenkonzentration bei der Alterung wässeriger Trithioharnstofflösungen bzw. bei deren Verdünnung. Durch die relativ große Ionenzahl kommt es zur Fällung von Trithioharnstoffcuprochlorid. Die Analyse ergab tatsächlich das Vorliegen dieser Verbindung. Allerdings ließ sich die Fällung mit Ameisensäure nicht immer reproduzieren.

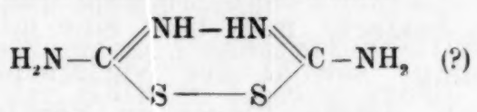
In der Literatur (Landolt-Börnstein l. c.) finden sich 2 Angaben für K bei Saccharin: $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ und $4 \cdot 10^{-3}$. Auch nach vielen Wochen ergab diese Verbindung keine Fällung der wässerigen Lösung von Trithioharnstoffcuprochlorid. Es liegt also die Ver-

[4] Nach Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen. Angegebene Zahlen jeweils nur für die erste Stufe.

[5] Mh. Chem. **65** (1935) 29; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 381.

mutung nahe, daß der zweite Wert $4 \cdot 10^{-3}$ der richtige sei. Voraussetzung dafür wäre natürlich die Gültigkeit der empirisch gefundenen Regel, wonach Flockung des Trithioharnstoffcuprochlorid nur bei einer gewissen Mindestanzahl von Ionen eintritt.

Am Ende der Tabelle sind einige anorganische Substanzen angeführt. Borsäure bewirkt der Regel entsprechend, keine Fällung, wohl aber Fluorwasserstoffsäure. Die Flockung mit Flußsäure erfolgt momentan und es bildet sich das bisher noch nicht bekannte $CuThi_3F$ [6]: eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus. Vielleicht spielt der kleine Radius des F-Ions eine Rolle. — Ganz anders ist die Art der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd, das Thioharnstoff zerstört und spontan die Ausscheidung des Monothioharnstoffcuprochlorides bewirkt. Für die in derartigen Systemen auftretende Gelbfärbung ist vielleicht nach J. HERRERA [7] die folgende Substanz verantwortlich zu machen:



(?)

Die Zusammensetzung der erzielten Flockungsniederschläge, die bis auf das Oxalat noch nicht bekannt sind, wurde vorläufig nicht untersucht.

Lediglich das „anorganische" Fluorid gab bei der Mikroverbrennung sowie bei der elektrolytischen Kupferbestimmung Werte, die auf das Vorliegen der Verbindung $CuThi_3F$ hinwiesen.

Als Übergang zum II. Teil (Fällung durch anorganische Verbindungen) seien noch einige Versuchsgruppen erwähnt.

1. Auch Chlorwasser gibt eine momentane, weiße voluminöse Fällung, die im Laufe der Zeit kristallin wird. Bereits unter dem Mikroskop lassen sich Inhomogenitäten erkennen; auch die Elementaranalyse gab wechselnde Werte, die mitunter bei frischer Fällung der Formel von Trithioharnstoffcuprochlorid entsprechen. Der kristalline Niederschlag dürfte beträchtliche Mengen der Mono- bzw. Diverbindung enthalten, welche bekanntlich durch Oxydation des Thioharnstoffes entstehen können.

2. *a)* Verdünnte Rhodanidlösungen (vorzugsweise Ammoniumrhodanid) ergeben amorphe, später kristallin werdende Flockungen. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine interessante „Gewöhnungserscheinung". Werden zu einer 0·3 norm. Trithioharnstoffcuprochloridlösung 5 cm^3 einer ungefähr 0·1 norm. Rhodanammonlösung

[6] Thi = Thioharnstoff.

[7] Chem. Zbl. **1936** II 2129.

einmal portionsweise, das andere Mal die gesamte Menge sofort zugegeben, so tritt bei der erst genannten Versuchslenkung nur ganz leichte Trübung und später minimale Niederschlagsbildung auf, während bei raschem Zusatz auch gewichtsmäßig viel größere Mengen gefällt werden. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist durch die Elementaranalyse nicht eindeutig feststellbar und liegt zwischen den Werten für $[CuThi_3]CNS$ und $[CuThi_2(H_2O)]CNS$; beide Verbindungen sind existenzfähig.

2. *b)* Etwas abweichend ist das Verhalten konzentrierterer, nahezu gesättigter Ammonrhodanidlösungen, die beim Zusammenbringen mit wässeriger Trithioharnstoffcuprochloridlösung im ersten Moment den Ausfall eines harzigen, fadenziehenden Niederschlages bewirken[8], dessen Volumen bei längerem Stehen von Tag zu Tag abnimmt, wobei langsam Umwandlung der Flockung zu einem mikrokristallinen Pulver erfolgt. Arbeitet man nicht unter Luftabschluß, so bemerkt man bald eine mit der Zeit sich vertiefende Rotfärbung[9] sowohl des Niederschlages als auch der Lösung. Der nach einigen Tagen in körnigen Aggregaten absitzende Bodenkörper zersetzt sich nach dem Filtrieren auch beim Stehen im Exsiccator; der Stickstoffgehalt steigt dabei von etwa 25% bis über 30%.

$[CuThi_2(H_2O)]CNS$. Ber. N 24.
$[CuThi_3]CNS$ „ „ 28.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Wasser eine fast weiße, feinpulverige Substanz ausfällen, die durch Luftsauerstoff weniger angreifbar zu sein scheint. Diese beiden, aus dem System $CuThi_3Cl + CNS'$ erhaltenen Substanzen sind in Wasser und gebräuchlichen Solventien praktisch unlöslich. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind noch im Gange.

3. Auch mit Chromaten lassen sich Flockungen in wässerigen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen ausführen, wobei natürlich mit (Alkali) b i chromaten binnen wenigen Sekunden Zersetzung der Fällung unter Kupfersulfürbildung eintritt.

4. Die Herstellung komplexer Metall-Thioharnstoffverbindungen kann auch so erfolgen, daß man Metall, Thioharnstoff und ein wenig Säure (z. B. Kupfer, Thioharnstoff und Salzsäure) zusammenbringt. In diesem Falle erfolgt schon in der Kälte — oft erst nach einer kurzen Induktionsperiode — Auflösung des Metalles

[8] Vgl. auch Teil II das bei $CuSO_4$ erwähnte Verhalten.
[9] Vgl. E. Storfer, Mikrochemie **17** (1935) 173.

unter Wasserstoffentwicklung! Nach einigem Stehen kristallisieren die entsprechenden Komplexverbindungen aus.

Es wurde nun versucht, nach diesem Verfahren Wolfram- und Molybdänverbindungen des Thioharnstoffes herzustellen. Leider führten die verschiedenen angestellten Versuche in dieser Richtung zu keinem Erfolg.

5. Ein gebräuchlicher Weg, um Metallthioharnstoffkomplexe herzustellen, ist das Zusammenkristallisieren aus wässerigen (oder alkoholischen) Lösungen von Thioharnstoff einerseits und Metall*salz* andererseits. Auf diese Art wurde aus Zirkonnitrat und Thioharnstoff sowie aus Thoriumnitrat und Thioharnstoff je eine schönkristallisierende Verbindung erhalten, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

6. In diesem Zusammenhang sei auch die überraschende Tatsache erwähnt, daß schwerlösliche anorganische Verbindungen oft in schwach angesäuertem Thioharnstoffhältigem Wasser leicht und glatt schon in der Kälte in Lösung gehen. Dieses Verhalten läßt sich z. B. deutlich an MnO_2 demonstrieren, das in etwa 10 cm^3 0·3 norm. Thioharnstofflösung, die einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthält, schon in der Kälte in ziemlichen Mengen löslich ist. (Allerdings findet bei steigendem MnO_2-zusatz Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel statt.)

II.

Quantitative Versuche über die Wirkung von Elektrolyten auf die Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides.[10]

Da das Trithioharnstoffcuprochlorid — wie schon mehrmals erwähnt — in manchen Beziehungen an Kolloide erinnert und auch wie diese durch Elektrolyte aus seiner Lösung „geflockt" werden kann, schien eine eingehendere[11] Untersuchung dieses Verhaltens, insbesondere eine genaue Ermittlung des Flockungs-Schwellenwertes und Feststellung der *Menge und Zusammensetzung* der erhaltenen Niederschläge von Interesse.

---

[10] Teilweise mitbearbeitet von G. Walter, Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien.

[11] Vgl. G. Walter und K. Österreich, Kolloid Beih. 34 (1931) 149. Die dort angeführte Bestimmung der Flockungs-Schwellenwerte diente nur zur ersten Orientierung und lieferte angenäherte Werte, die beträchtliche Abweichungen von den in vorliegender Arbeit mitgeteilten aufweisen.

Es wurden Elektrolytlösungen von ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Anionen auf vier verschiedenen konzentrierte Lösungen des Trithioharnstoffcuprochlorides einwirken gelassen. Diejenige Normalität des Flockungsmittels, bei der das gleiche Volumen desselben eben noch gleiche Mengen Kupferverbindung aus der Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides ausfällt wie bei den höheren Konzentrationen des verwendeten Fällungsmittels, stellt den *oberen Schwellenwert* dar. Bei absteigender Normalität des verwendeten Fällungsmittels wird schließlich jene Normalität erreicht, bei der keine Niederschlagsbildung mehr eintritt, dies ist somit der *untere Schwellenwert*. Der Quotient der beiden Schwellenwerte ergibt die *Zonenbreite*.

Eine Übersicht über die angestellten Versuche gibt die Tabelle 2. In den ersten Rubriken sind die Art der Flockungselektrolyte und die Normalität des zur Flockung verwendeten Trithioharnstoffcuprochlorides vermerkt; als obere und untere Schwellenwerte sind die Normalitäten des betreffenden Salzes angeführt.

Die Feststellung des oberen Schwellenwertes erfolgte entweder quantitativ oder durch den optischen Vergleich der zustandegekommenen Flockungen in den benachbarten Reagensröhren, in denen die Versuche ausgeführt wurden[12]. In der fünften Kolonne befinden sich die Werte für die Zonenbreite. In der sechsten Kolonne ist die wahrscheinliche Zusammensetzung des in 5 cm^3 Lösung erhaltenen Niederschlages auf Grund der Analysendaten, anschließend die prozentuelle Ausbeute an geflockter Substanz beim oberen Schwellenwert, berechnet auf Trithioharnstoffcuprochlorid, angeführt.

Der *obere Schwellenwert* erreicht bei der Flockung mit monovalenten Anionen bis fast siebenmal so hohe Werte wie die Normalität des Trithioharnstoffcuprochlorid; Kaliumhydroxyd nimmt unter den einwertigen Fällungsreagenzien deutlich eine Sonderstellung ein; der obere Schwellenwert ist nämlich in der höchsten angewendeten Konzentration *äquivalent* der Normalität des Trithioharnstoffcuprochlorids und *steigt*, im Gegensatze zu anderen einwertigen Salzen, mit der Verdünnung langsam an, wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Die annähernde Äquivalenz der Normalität von Trithioharnstoffcuprochlorid und Kaliumhydroxyd kann als Beweis für die Natur dieser Reaktion als einer doppelten Umsetzung gelten (Entstehung von Kaliumchlorid und freier Base).

[12] Zentrifugieren erleichtert manchmal die Entscheidung zweifelhafter Fälle.

Tabelle 2.

1 Fällendes Reagens	2 Cu = Normalität d. $CuThi_3Cl$	3 S = Ob. Schwellwert	4 s = Unt. Schwellwert	5 S/s Zonenbreite	6 Wahrscheinliche Zusammensetzung des Geflockten	7 Ausbeute in % der Theorie
HCl	0·3	1·800	0·506	3·5	$CuThi_3Cl$	98
	0·15	0·774	0·197	3·9	$CuThi_2Cl$	96
	0·075	0·300	0·045	6·5	$CuThiCl \cdot {}^1/_2H_2O$	49
	0·0375	0·106	0·041	2·6	„ „ „ „	43
KCl	0·3	2·000	0·697	2·8	$CuThi_3Cl$	74
	0·15	0·861	0·300	2·8	$CuThi_2Cl$	80
	0·075	0·333	0·106	3·1	$CuThiCl \cdot {}^1/_2H_2O$	100
	0·0375	0·118	0·030	3·9	„ „ „ „	85
KNO_3	0·3	1·620	0·412	3·9	Gemisch verschiedener	—
	0·15	0·697	0·177	3·9	Nitrate. (F. P. und	—
	0·075	0·243	0·033	7·3	Mikroskop).	—
	0·0375	0·050	0·0078	6·5		—
KOH	0·3	0·300	0·0031	96	Zersetzung	—
	0·15	0·162	0·0028	58	„	—
	0·075	0·095	0·0025	38	„	—
	0·0375	0·062	0·0025	25	„	—
K_2SO_4	0·3	0·243	0·0216	11	$[Cu_2Thi_5(H_2O)]SO_4 \cdot H_2O$	51
	0·15	0·143	0·0094	15		52
	0·075	0·094	0·0296	3		52
	0·0375	0·068	0·0084	8	„ „ „ „ „ [13]	50
$CuSO_4$	0·3	0·300	0·0463	6·5	$[CuCl \cdot CuSO_4 \cdot 5Thi$	56
	0·15	0·182	0·0199	9	$(H_2O)] \cdot H_2O$	58
	0·075	0·119	0·0130	9		67
	0·0375	0·087	0·0107	8		67
$(COOK)_2$	0·3	0·180	0·0077	23	$[CuThi_3]_2(COO)_2 \cdot 2H_2O$	52
	0·15	0·106	0·0077	14		43 52
	0·075	0·070	0·0069	10	Zers. $[CuThi_2(H_2O)]_2(CO_2)_2$	41 (53)
	0·0375	0·050	0·0069	7	„ „ „ „ „	58
K_3FeCy_6	0·3	0·180	0·0002	900	$[Cu_3Thi_3(H_2O)_2]FeCy_6$ [14]	—
	0·15	0·086	0·0003	287		—
	0·075	0·041	0·00055	75		—
	0·0357	0·020	0·0011	18		—
K_4FeCy_6	0·3	0·073	0·00014	521	$[Cu_4Thi_4(H_2O)_2]FeCy_6$ [14]	—
	0·15	0·051	0·00028	182		—
	0·075	0·041	0·00055	75		—
	0·0375	0·031	0·00073	43		—

[13] Identisch mit dem in der Literatur von V. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 1154, Rathke, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 302, und A. Rosenheim u. W. Löwenstamm, Z. anorg. allg. Chem., **34** (1903) 62, beschriebenen Sulfat.

[14] Vgl. E. Storfer, Mikrochemie **17** (1935) 173.

In dieser Hinsicht gehört Kaliumhydroxyd zur nächsten Gruppe (zweiwertige Anionen), die sich gleichartig verhalten.

Bezüglich der Gruppe der *„zweiwertigen"* Anionen läßt sich zunächst sagen, daß hier im großen ganzen die Flockung — ebenso wie beim Kaliumhydroxyd — in einer dem Trithioharnstoffcuprochlorid annähernd äquivalenten Konzentration erfolgt.

Der Vertreter der „dreiwertigen" Gruppe, Kaliumferricyanid K_3FeCy_6, weist für hohe Konzentrationen ähnliche Werte auf wie Kaliumoxalat, aber annähernd proportionales Absinken mit fortschreitender Verdünnung.

Beim Kaliumferrocyanid K_4FeCy_6 beträgt der obere Schwellenwert für die $0{\cdot}3/n$ Trithioharnstoffcuprochloridlösung nur ein Viertel der Normalität derselben und fällt mit abnehmendem Gehalt der Lösung an flockbarer Kupferverbindung wesentlich weniger als proportional, so daß der Äquivalenzpunkt in der letzten Verdünnung nahezu erreicht wird.

Man kann feststellen, daß mit zunehmender Wertigkeit des Anions des flockenden Salzes die Normalität des oberen Schwellenwertes im allgemeinen abnimmt.

Bei den Flockungsversuchen mit Kaliumhydroxyd konnte zunächst neuerlich seine zersetzende Wirkung festgestellt werden, die in einer Braun- oder Schwarzfärbung des entstehenden Niederschlages zum Ausdruck kommt. Überraschenderweise wurde jedoch bei diesen Versuchen zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß der Bildung des schwarzbraunen Zersetzungsproduktes das Auftreten einer *weißen Fällung* vorausgeht, die vermutlich die freie Base $[CuThi_3]OH$ darstellt. Das weiße, flockige Produkt zersetzt sich nach wenigen Minuten unter Schwarzfärbung, weshalb es vorläufig nicht gefaßt und analysiert werden konnte. Durch Fällung mit Ammoniak war ein späteres Eintreten der Braunfärbung zu beobachten; Arbeiten in NH_3-Atmosphäre gestattete sogar, den Niederschlag zu filtrieren. Allerdings tritt auch hier Zersetzung ein. Eine beträchtliche Steigerung der Lebensdauer bei Bereitung der freien Base ließ sich durch Glycerinzusatz erzielen. Es soll versucht werden, die freie Base zu fassen und zu analysieren.

Auch der *untere Schwellenwert* sinkt im allgemeinen beim Übergang zu höherwertigen Anionen.

Der Umstand, daß der untere Schwellenwert beim roten und beim gelben Blutlaugensalz annähernd umgekehrt proportional der Konzentration des zu flockenden Trithioharnstoffcuprochlorides

ansteigt, könnte für eine vermutliche Konstanz des Löslichkeitproduktes beim Kaliumferri- und beim Kaliumferrocyanid gedeutet werden. Eine weitere Stützung dieser Annahme ist die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Trithioharnstoffcuprochlorid und rotem Blutlaugensalz[15].

Die *Zusammensetzung* der jeweils durch die Elektrolytflockung gewonnenen Niederschläge ist in der sechsten Kolonne der Tabelle 2 angegeben; es handelt sich teils um bereits bekannte, teils um bisher unbekannte Verbindungen. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde das Gewicht der Fällung, d. h. die Ausbeute an geflocktem Niederschlag (in Prozenten der theoretischen; vgl. siebente Kolonne der Tabelle 2) quantitativ ermittelt. Nur bei Salzsäure und Kaliumchlorid wurden Ausbeuten bis etwa 100% festgestellt; bei den übrigen Elektrolyten (K_2SO_4, $CuSO_4$ und Kaliumoxalat) lagen sie um 50%.

HCl, KCl: Bei der Salzsäureflockung wurden dieselben Niederschläge erhalten wie bei der Anwendung gleicher Chlorkaliumkonzentrationen — die Identifizierung der gefällten Verbindung (Tri-, Di- und Monothioharnstoffcuprochlorid) erfolgte durch ihr Verhalten gegenüber Wasser und ihre Beschaffenheit unter dem Mikroskop[16]. Bei der Salzsäure ist die Ausbeute in der ersten und zweiten Verdünnung, in denen die Tri- bzw. die Diverbindung gefällt wird, annähernd quantitativ, in der dritten und vierten Verdünnung jedoch, in denen Monothioharnstoffcuprochlorid zur Abscheidung gelangt, sinkt sie unter 50% der Theorie. Dieses Verhalten mag mit der Löslichkeit der Monoverbindung in Salzsäure zusammenhängen.

KNO_3, KOH: Die Ermittlung der Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

K_2SO_4: In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[17] wurde sowohl in der höchsten, als auch in der niedrigsten Konzentration eine Verbindung erhalten, der nach den Analysendaten die Formel $[CuThi_3]$, $[CuThi_2(H_2O)]\,SO_4 \cdot H_2O$ zukommen muß. Das Cl' wird bei der Fällung mit Kaliumsulfat fast quantitativ (zu

[15] Vgl. E. Storfer, Mikrochemie **17** (1935) 171.

[16] Die Triverbindung ist leicht und vollkommen in Wasser löslich, die Diverbindung zersetzt sich mit Wasser in Tri- + Monoderivat (teilweise Löslichkeit), während die Monoverbindung wasserunlöslich ist.

[17] V. Kohlschütter, l. c.; B. Rathke, l. c.; A. Rosenheim und W. Löwenstamm, l. c.

über 90%) durch SO_4'' ersetzt. Die Ähnlichkeit des Fällungsverlaufes mit dem Verhalten mancher Kolloide ist gerade bei der Sulfatflockung auch insofern nachzuweisen, als ein ganz geringer Rest des ursprünglich vorhandenen Chlors nicht ersetzt wird und im Fällungsprodukte verbleibt (Chlorersetzbarkeit).

$CuSO_4$: Beim Kupfersulfat sinkt die Chlorersetzbarkeit, die beim Kaliumsulfat nicht weit von 100% entfernt war, auf annähernd die Hälfte; daraus geht hervor, daß es hier tatsächlich zur Bildung eines bisher nicht bekannten Mischkomplexes gekommen ist, dem auf Grund der Analysendaten die Formel $[CuCl \cdot CuSO_4 \cdot 5\,Thi(H_2O)] + H_2O$ zugeschrieben werden muß.

$(COOK)_2$: Im Gegensatz zu den soeben beschriebenen Niederschlägen waren die mit Kaliumoxalat sowie auch die mit Kaliumferricyanid und mit Kaliumferrocyanid erhaltenen Niederschläge chlorfrei. Die Analysendaten des aus der konzentriertesten Lösung erhaltenen komplexen Oxalates deuten auf die Formel $[CuThi_3]_2{}^{COO}_{COO} \cdot 2\,H_2O$ hin, die um zwei Molekel Kristallwasser *reicher* ist als die bereits früher auf gleiche Weise[18] erhaltene und beschriebene Verbindung.

Sämtliche Substanzen wurden in lufttrockenem Zustande zur Analyse gebracht, um Unsicherheiten beim Entweichen von Kristallwasser zu vermeiden, wie dies beim Monothioharnstoffcuprochlorid beobachtet wurde. Der größere Wassergehalt dürfte auf diese andersartige Behandlung zurückzuführen sein. Beim Flocken der verdünnten Lösungen deutet die gelblich-braune bis schmutzig-grüne Farbe des entstehenden Niederschlages darauf hin, daß die bereits bekannte zersetzliche Verbindung von der Formel $[CuThi_2(H_2O)]_2{}^{COO}_{COO}$ vorliegt.

K_3FeCy_6: Kaliumferricyanid[19] war das einzige Salz, das eine gefärbte Fällung hervorrief, und zwar zeigt der auf Zusatz des roten Blutlaugensalzes erhaltene Bodenkörper eine violette Farbe, die in hohen Konzentrationen (der flockenden, bzw. der geflockten Lösung) ins Rotbraune spielt; mit zunehmender Verdünnung wird der Niederschlag heller, bis seine Färbung in den niedrigsten Konzentrationen in ein fast taubengraues Violett übergeht. Das Auftreten der Farbe des vorliegenden Niederschlages dürfte wohl dem Ferricyan-Ion zukommen, da dieses ja auch

[18] Vgl. A. Rosenheim und W. Löwenstamm, l. c.; V. Kohlschütter und C. Brittlebank, l. c.

[19] Vgl. E. Storfer, Mikrochemie, l. c.

schon dem Kaliumsalz der freien Säure eine „tiefere" Farbe verleiht als das Ferrozyan-Ion. Die Analysenresultate deuten auf das Vorliegen einer bisher unbekannten, dem Monothioharnstoffcuprochlorid nahestehenden Verbindung von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix}(H_2O)\\ CuThi\\ CuThi\\ CuThi\\ (H_2O)\end{matrix}\Big\rangle\, FeCy_6$$ [20]

hin. Die Substanz ist in Wasser nicht löslich.

K_4FeCy_6: Nach den Analysendaten liegt eine bisher nicht bekannte Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix}(H_2O)\\ CuThi\\ CuThi\\ CuThi\\ CuThi\\ (H_2O)\end{matrix}\Big\rangle\, FeCy_6$$

vor. Die Bruttozusammensetzung dieser Substanz ist somit der des Monothioharnstoffcuprochlorides *völlig* analog, mit dem die beiden besprochenen komplexen Kupfer-Eisen-Cyanide auch die Wasserunlöslichkeit gemeinsam haben.

Experimenteller Teil.

In gut ausgedämpften Eprouvetten aus Jenaer Glas, die mit ausgekochten Korkstopfen versehen sind, werden genau 5 cm^3 einer wässerigen Trithioharnstoffcuprochloridlösung mit 5 cm^3 flockender Salzlösung versetzt. Als Stammlösung diente eine 0·3/n Trithioharnstoffcuprochloridlösung, von der Proben auf das Zwei-, Vier- und Achtfache verdünnt wurden[21]. In jeder dieser vier Konzentrationen wurden Fällungsreihen zur Schwellenwertbestimmung ausgeführt, wobei die Flockungen mit absteigenden, aus der nächst höheren Verdünnung durch Multiplikation mit dem Faktor 0·9 sich ergebenden Konzentrationen chemisch reinster Elektrolyte vorgenommen werden. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte durch Wägung der mit der Mutterlauge (nicht mit Wasser)

[20] In alkalischer Lösung wirkt das rote Blutlaugensalz bekanntlich oxydierend. Das Ausbleiben eines Oxydationsvorganges weist vielleicht auf die bereits in früheren Arbeiten (Dissertation, Universität Wien 1932 und Mh. Chem. 65, l. c.) hervorgehobene saure Reaktion der wässerigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides hin.

[21] Diese Verdünnungen sollen in der Folge mit Konz. 1, Konz. $^1/_2$, Konz. $^1/_4$ bzw. Konz. $^1/_8$ bezeichnet werden.

nachgewaschenen, lufttrockenen Niederschläge. Im Folgenden soll noch auf einzelne Beobachtungen hingewiesen werden:

HCl: Oft tritt auch hier die gleiche Erscheinung auf, wie sie bei den früher[22] beschriebenen Flockungen mit gesättigter Chlorkaliumlösung beobachtet wurden; das einfallende Reagens — hier die Salzsäure — erzeugt eine pulverige, watteähnliche Fällung, die sich allmählich in deutlich sichtbare Kristalle umwandelt.

K_2SO_4: Oberhalb des oberen Schwellenwertes erzeugt das einfallende Reagens sofort eine Trübung, die sich nach wenigen Minuten in Kristalle umwandelt. Unterhalb des oberen Schwellenwertes löst sich diese Trübung beim Schütteln und gleich darauf erfolgt Kristallisation. In der Nähe des unteren Schwellenwertes dauert es — je nach der Art und Konzentration des Flockungselektrolyten — Stunden und Tage, bis der kristallinische Niederschlag auftritt. Da zur Analyse in allen Fällen die im Gebiete des oberen Schwellenwertes gefällten Niederschläge verwendet wurden, erübrigte sich die Berücksichtigung der geringen Verunreinigung durch eingeschlossenes Fällungsmittel.

Der durch Kaliumsulfat gefällte Niederschlag ergab bei der Analyse:

In der Konz. 1:

5·486 *mg* Sbst.: 1·866 *mg* H_2O, 1·965 *mg* CO_2.
4·535 *mg* Sbst.: 0·859 cm^3 N bei 25° und 756 *mm* Hg.
6·925 *mg* Sbst.: 0·270 *mg* AgCl.

$Cu_2C_5S_6N_{10}H_{24}O_6$. Ber. C 9·38, H 3·78, N 21·90.
Gef. „ 9·77, „ 3·81, „ 21·58, Cl 0·96[23].

In der Konz. $^1/_8$:

5·020 *mg* Sbst.: 1·615 *mg* H_2O, 1·820 *mg* CO_2.
6·810 *mg* Sbst.: nur Spuren Halogensilber.

$Cu_2C_5S_6N_{10}H_{24}O_6$. Ber. C 9·38, H 3·78.
Gef. „ 9·89, „ 3·60, Cl cca. 0·2 bis 0·3[23].

$CuSO_4$: Hier ist es auffallend, daß in höheren Konzentrationen des Kupfersulfates (bis 0·1329/*n*) in der 0·3/*n* Trithioharnstoffcuprochloridlösung beim Vermischen der beiden Lösungen eine harzähnliche klebrige, fadenziehende Reaktionsmasse resultiert, die sich nach einiger Zeit in blättchenförmige Kristalle umwandelt. Das Filtrat ist vollständig farblos, nur bei starker Überschreitung des oberen Schwellenwertes leicht blau gefärbt.

---

[22] Vgl. E. Storfer, Dissertation Wien 1932; vgl. auch Teil I dieser Arbeit, S. 237ff.

[23] Siehe Chlorersetzbarkeit S. 248.

Die Analyse des in Konz. 1 geflockten Niederschlages:

4·990 *mg* Sbst.: 1·604 *mg* H_2O, 1·619 *mg* CO_2.
5·115 *mg* Sbst.: 0·890 cm^3 N bei 20°, 756 *mm* Hg.
7·451 *mg* Sbst.: 1·665 *mg* AgCl.

$Cu_2C_5S_6N_{10}H_{24}O_6Cl$. Ber. C 8·89, H 3·58, N 20·74, Cl 5·25.
Gef. „ 8·85, „ 3·60, „ 19·75, „ 5·53.

$(COOK)_2$: In den Konz. 1 und $^1/_2$ fallen gut kristallisierte Niederschläge aus. Bei größerer Verdünnung (an Trithioharnstoffcuprochlorid und Kaliumoxalat) tritt eine deutliche Zersetzung auf, die auf das Vorliegen der Verbindung $[CuThi_2(H_2O)]\langle^{COO}_{COO}$ [24] hindeutet. Das Filtrat ist mehr oder minder deutlich blau gefärbt und Kupferionen sind darin nachweisbar. Versuche, Zersetztes von Unzersetztem mittels Alkohol, Wasser oder anderer Agenzien zu trennen, schlugen fehl.

Auch hier wurde der aus der Konz. 1 gefällte Niederschlag analysiert:

5·050 *mg* Sbst.: 2·000 *mg* H_2O, 2·546 *mg* CO_2.
5·060 *mg* Sbst.: 1·036 cm^3 N bei 19°, 755 *mm* Hg.
Die Substanz ist chlorfrei [25].

$Cu_2C_8S_6N_{12}H_{28}O_6$. Ber. C 13·75, H 3·99, N 23·75.
Gef. „ 13·74, „ 4·43, „ 23·78.

K_3FeCy_6: Der hier erhaltene Niederschlag durchläuft alle Nuancen des Violett und ist in kaltem und siedendem Wasser, in verdünnter Salzsäure und in Alkohol unlöslich.

Analyse der in den Konz. 1 und $^1/_8$ geflockten Niederschläge:

5·025 *mg* Sbst. (Konz. 1): 1·056 *mg* H_2O, 3·110 *mg* CO_2.
5·045 *mg* Sbst. (Konz. 1): 1·088 cm^3 N bei 19°, 748 *mm* Hg.
8·852 *mg* Sbst. (Konz. $^1/_8$): 1·606 *mg* H_2O, 5·390 *mg* CO_2.

$Cu_3FeC_9S_3N_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 16·19, H 2·42, N 25·20.
Gef. C 16·88, 16·61, H 2·35, 2·03, N 24·81.

K_4FeCy_6: In jeder Konzentration fällt ein weißer, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem und heißem Wasser, in verdünnten Mineralsäuren und in Alkohol, doch ändert die Substanz beim Kochen ihre Farbe in grünlich-grau.

Die in den konzentriertesten und verdünntesten Lösungen geflockten Körper ergaben bei der Analyse:

4·958 *mg* Sbst. (Konz. 1): 1·430 *mg* H_2O, 2·700 *mg* CO_2.
4·175 *mg* Sbst. (Konz. 1): 0·863 cm^3 N bei 19°, 748 *mm* Hg.
10·568 *mg* Sbst. (Konz. $^1/_8$): 1·876 *mg* H_2O, 5·766 *mg* CO_2.

---

[24] S. V. Kohlschütter und C. Brittlebank, l. c. S. 246.
[25] S. Chlorersetzbarkeit S. 248.

3·440 *mg* Sbst. (Konz. $^1/_8$): 0·713 cm^3 N bei 24°, 742 *mm* Hg.

$Cu_4FeC_{10}S_4N_{14}H_{22}O_3$. Ber. C 14·55, H 2·96, N 23·78.
Gef. C 14·85, 14·88, H 3·23, 1·98, N 23·78, 23·26.

Die durch rotes und gelbes Blutlaugensalz gefällten Substanzen enthalten in lufttrockenem Zustande nur Spuren von Chlor; da es sich aber um noch nicht bekannte Verbindungen handelt, wurden die Substanzen vor der Analyse sorgfältig mit Wasser gewaschen und abermals an der Luft getrocknet.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die wässerige Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides durch organische und anorganische Verbindungen mit einer größeren Dissoziationskonstante K als 10^{-3} „geflockt“ werden. Ausnahmen von dieser vermutlichen Regel werden erwähnt.

2. Es werden einige, bisher noch nicht bekannte Thioharnstoffmetallkomplexe auf verschiedenen Wegen hergestellt und beschrieben.

3. Es werden exakte Zahlen über die Flockungsschwellenwerte und die Zonenbreite bei der Fällung der wässerigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides durch ein-, zwei-, drei- und vier„wertige“ Salze mitgeteilt.

Über neuartige Ringsysteme III

2-Methoxy-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon

Von

W. Knapp

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

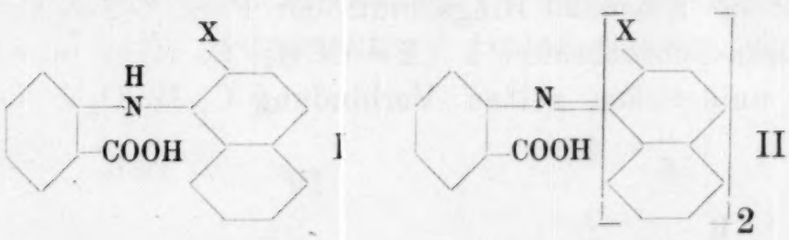
(Eingegangen am 9. 8. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 8. 1937)

Ein weiterer Abschnitt der obgenannten Versuchsreihe[1] erstreckte sich auf die Synthese aromatischer Heterozyklen von einer dem Grundgerüst *A* des 1,8-Phthaloyl-naphthalins beziehungsweise des 1,8-o-Xylylennaphthalins analogen Konfiguration; von diesen sollte nunmehr vorerst[2] das siebengliedrige stickstoffhaltige Ringsystem *B*



zugänglich gemacht werden; die Bildung von Derivaten desselben mußte sich unter gewissen Voraussetzungen besonders leicht gestalten[3].

Erwartungsgemäß veränderte sich zwar die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X = H)[4], die auch aus Anthranilsäure und 1-Bromnaphthalin darstellbar ist[5], wobei unter manchen von den üblichen wenig abweichenden Reaktionsbedingungen als leicht



[1] S. W. Knapp, Mh. Chem. **60** (1932) 189; **67** (1936) 332 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **141** (1932) 189; **145** (1936) 196.

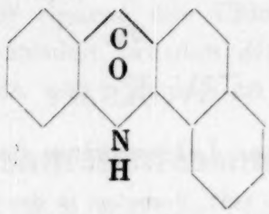
[2] S. auch W. Knapp, J. prakt. Chem. **145** (1936) 116.

[3] Vgl. C. Graebe u. Ch. Aubin, Liebigs Ann. Chem. **247** (1888) 270; J. Thiele u. O. Holzinger, Liebigs Ann. Chem. **305** (1899) 96; F. P. 670. 812, Chem. Zbl. (**1930**, I, 1537); R. Weiss u. L. Chledowski, Mh. Chem. **65** (1935) 357; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), **144** (1935) 47.

[4] D. R. P. 145.189, Chem. Zbl. (**1903**, II, 1097); F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **355** (1907) 348.

[5] J. Houben u. W. Brassert, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3239.

isolierbares Nebenprodukt die noch unbekannte Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II (X = *H*) entsteht, unter dem Einfluß von Phosphorsäureanhydrid nur zum 3,4-Benzakridon (2,1-Naphthakridon)[6] III vom Schmp. 365—366°;

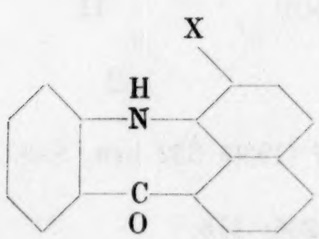


III

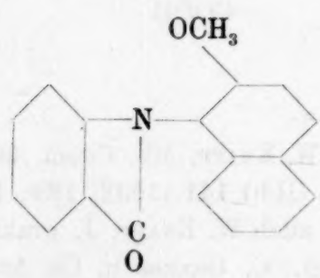
dieses wurde bisnun konform aus dem Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäurechlorid mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid gewonnen[7].

Zur Abschirmung der also bevorzugten 2-Stellung im Naphthalinkern erwies sich auch diesmal die Substitution des betreffenden Wasserstoffatoms durch die Methoxylgruppe als wirksam. Die zweckentsprechende Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X = OCH_3$) erhielt ich sowohl aus o-Chlorbenzoesäure und 1-Amino-2-methoxynaphthalin[8] als auch — vorteilhafter — aus Anthranilsäure und 1-Brom-2-methoxynaphthalin, dessen Reindarstellung aus Brom und 2-Naphtholmethyläther[9] vereinfacht werden konnte. Aus den letztangeführten Komponenten resultierte gleichzeitig bei höherer Kondensationstemperatur durch Nebenreaktion die Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X = OCH_3$).

Nunmehr gelang die Wasserabspaltung mit dem gewünschten Erfolg, zumindest durch Phosphorsäureanhydrid, womit in befriedigendem Ausmaße Ringschluß der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X = OCH_3$) zu einer in wässerigen Alkalien unlöslichen gelben Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N$, vermutlich



IV



V

[6] F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **355** (1907) 349.

[7] Vgl. D. R. P. 590.579, Chem. Zbl. (**1934**, II, 3846).

[8] Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel sei auch hier für die Übermittlung einer reichlichen Menge des Präparates herzlichst bedankt.

[9] W. Knapp, II. Mitteilung l. c.

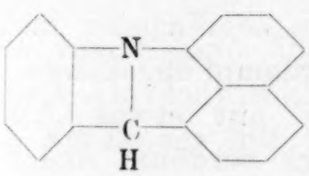
dem 2-Methoxy-1,8-iminonaphthylen-phenylenketon IV ($X=OCH_3$), vom Schmp. 190—192°, eintrat.

Die Diskrepanz in den Schmp. der Ringsysteme III und IV erscheint zunächst höchst auffällig, doch überschreitet sie unter Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen dem sehr hoch schmelzenden Akridon und dem Anthrachinon kaum die analoge Distanz zwischen letzterem und dem 1,8-Phthaloylnaphthalin[10]. Übrigens besitzt das neue Ringschlußprodukt nicht die Eigenschaften eines tertiären Amins, so daß ich von der Annahme, es könne ja auch das o-(2-Methoxy-naphthyl-1-)aminobenzoesäurelaktam V vorliegen, absehen durfte.

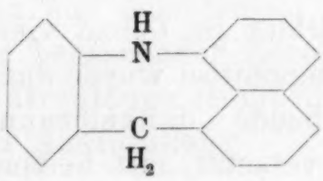
Im Gegensatz zur verhältnismäßig glatten Umwandlung des Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäurechlorids in das 3,4-Benzakridon III wirkte wasserfreies Aluminiumchlorid nicht im gleichem Sinne auf das allerdings nur gleichartig bereitete, aber weder isolierte noch identifizierte Chlorid (?)[11] der Säure I ($X=OCH_3$), indem letztere Ringschlußmethode anscheinend andere Dehydratisierungsprodukte lieferte; infolge äußerer Umstände ist deren Untersuchung noch nicht zum Abschluß gediehen; sie sind wahrscheinlich[11] Derivate des Stammkörpers VI.

Bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Säuren I ($X=H$) wie I ($X=OCH_3$) konnte ich nur weitgehende Sulfurierung feststellen.

Unvorhergesehenerweise bereitet die Entmethylierung der Säure I ($X=OCH_3$) sowie des Ringkörpers IV ($X=OCH_3$) noch nicht überwundene Schwierigkeiten; sie sollte ein für die Reduktion zu den sicher interessanten[12] Grundsystemen dieser Reihe



VI



VII

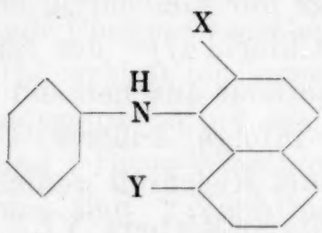
[10] A. Rieche, H. Sauthoff und O. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1371.

[11] Vgl. dazu D. R. P. 571.449. Chem. Zbl. (**1933**, I, 3969); O. J. Magidson und A. M. Grigorowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 866; W. Dirscherl und H. Thron, Liebigs Ann. Chem. **504** (1933) 297; W. Borsche, F. Runge und W. Trautner, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1315.

[12] Vgl. A. Kliegl, I. Tanasescu, K. Lehmstedt und deren Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936).

geeigneteres Ausgangsmaterial ergeben. Ich führte daher auch Kondensationen zwischen 1-Amino-2-oxynaphthalin und o-Chlorbenzoesäure einerseits, von Anthranilsäure mit 1-Brom-2-oxynaphthalin andererseits durch, ohne vorläufig brauchbare Resultate erzielen zu können. Der Aufbau des 1,8-Iminonaphthylenphenylenketons IV (X=H) aus dem Phenyl-(8-carboxynaphthyl-1-)amin VIII (X=H, Y=COOH) bildet den Gegenstand noch im Gange befindlicher Versuche.

Die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) und die Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) zersetzen sich beim Erhitzen über ihre Schmelztemperatur unter Abgabe von Kohlendioxyd und gehen dabei in das Phenyl-(naphthyl-1-)amin VIII (X=H, Y=H)[13] beziehungsweise in das Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin VIII ($X=OCH_3$, Y=H)[14] über.



VIII

Experimenteller Teil.

Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) und Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II (X=H).

Eine Lösung von 5 *g* 1-Bromnaphthalin und 3 *g* Anthranilsäure in 35 cm^3 Nitrobenzol erhitzte ich nach Zugabe von 3 *g* geglühtem, gepulvertem Kaliumcarbonat und 0·1 *g* „Naturkupfer C" am Rückflußkühler im Ölbad vier Stunden zum beginnenden Sieden. Das Lösungsmittel wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückbleibende dunkelbraune Flüssigkeit mit etwas Alkalihydroxyd versetzt, mit heißem Wasser stark verdünnt und noch warm von öligen Produkten abgegossen. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure fällte daraus hellviolette Flocken, die nach dem Trocknen mit 200 cm^3 heißem Alkohol digeriert wurden. Nach dem Erkalten saugte ich die zurückbleibende Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II (X=H) scharf ab und löste sie aus warmem Nitrobenzol um. Die schwach grünlichen Kristalle

[13] J. Streiff, Liebigs Ann. Chem. **209** (1881) 152.

[14] A. Wahl und R. Lantz, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 174.

schmolzen von 272—274° unter Dunkelfärbung. Ausbeute 15% der Theorie.

0·1252 *g* Sbst.: 0·3809 *g* CO_2, 0·0558 *g* H_2O.

$C_{27}H_{19}O_2N$. Ber. C 83·26, H 4·92.

Gef. „ 82·97, „ 4·99.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelbgrün unter blaugrüner Fluorescenz. Die Alkalisalze sind amorph und in mäßig verdünnten Alkalien schwer löslich.

Das alkoholische Filtrat verdünnte ich in der Wärme mit Wasser unter Anreiben bis zur beginnenden Kristallisation und reinigte die so erhaltene Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) weiter mit wässerigem Aceton unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Hellgraue Blättchen, die sich bei 207° verflüssigten. Ausbeute 35% der Theorie.

Die Alkalisalze dieser Säure kristallisierten nur in gereinigtem Zustand leicht.

Die Mutterlaugen enthielten bei Nichtanwendung von Tierkohle größere Mengen harziger, violettfärbiger Verunreinigungen. Diese bildeten sich in geringerem Maße, wenn Amylalkohol als Reaktionsmedium diente, doch schwankten dabei die Ausbeuten an Säure I (X=H) erheblich, während die Bildung der Säure II (X=H) ganz unterblieb.

3,4-Benzakridon III.

2 *g* Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) löste ich in 50 cm^3 fast siedendem Toluol, fügte rasch 10 *g* Phosphorsäureanhydrid hinzu und erhitzte das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß drei Stunden zum Sieden. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abtreiben des Lösungsmittels digerierte ich den festgewordenen Rückstand mehrmals mit heißer verdünnter Natronlauge. Das Ringschlußprodukt ergab aus Nitrobenzol gelbe Kristalle vom Schmp. 365—366° unter beginnender Zersetzung. Es ist (wie Akridon) in alkoholischer Natronlauge leicht löslich, ohne beim Verdünnen mit Wasser wieder auszufallen.

1-Brom-2-methoxynaphthalin.

Löst man 15,8 *g* 2-Naphtholmethyläther statt in 165 cm^3 [15] nur in 100 cm^3 Eisessig, so scheidet sich nach dem Einfließen der berechneten Menge Brom unter Rühren und Kühlen das entstandene Brommethoxynaphthalin rasch und fast zur Gänze kristallinisch ab. Nach dem Abpressen kann es aus Alkohol umgelöst werden. Ausbeute 80% der Theorie.

[15] In der II. Mitteilung, l. c., steht durch ein Versehen die Zahl 65.

Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) und Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=OCH_3$).

5 *g* 1-Brom-2-methoxynaphthalin, 3 *g* Anthranilsäure, 3 *g* feingemahlenes trockenes Kaliumcarbonat und 0·1 *g* „Naturkupfer C" erhitzte ich mit 40 cm^3 Nitrobenzol unter Rückfluß vier Stunden zum gelinden Sieden der Lösung. Bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mußte die wässerig-alkalische Lösung wieder stark verdünnt und noch warm filtriert werden. Das durch Chlorwasserstoffsäure ausgeflockte grauviolette Substanzengemenge extrahierte ich erschöpfend mit 200 cm^3 kochendem Alkohol, wobei die Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=OCH_3$) zurückblieb, die aus heißem Nitrobenzol fast farblose Kristalle vom Schmp. 250—251° lieferte. Ausbeute 15% der Theorie.

0·1148 *g* Sbst.: 0·3249 *g* CO_2, 0·0540 *g* H_2O.

$C_{29}H_{23}O_4N$. Ber. C 77·47, H 5·16.

Gef. „ 77·19, „ 5·26.

Die Alkalisalze dieser Säure sind schon feinkristallin. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kalt olivgrün, dann olivbraun, in der Wärme ohne Auftreten von Fluorescenz blau, schließlich dunkellila.

Das abfallende alkoholische Filtrat verdünnte ich mit wenig Wasser und kristallisierte die ausgefällte Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) mehrmals aus 90%igem Alkohol (Tierkohle) um. So erhielt ich grünliche Nadeln, die bei 208—209° schmolzen. Ausbeute 35% der Theorie.

0·1195 *g* Sbst.: 0·3221 *g* CO_2, 0·0564 *g* H_2O.

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73·69, H 5·16.

Gef. „ 73·51, „ 5·28.

Die Alkalisalze sind verhältnismäßig schwer löslich und außerordentlich kristallisationsfähig. Konzentrierte Schwefelsäure wird orangerosa, beim Erwärmen dunkelgrün unter grüner Fluorescenz, dann stahlblau, endlich purpurfarben.

Auch in diesem Falle entstanden unerwünschte violette Farbkörper, deren Auftreten bei herabgesetzter Kondensationstemperatur (Amylalkohol) mehr oder weniger verhindert werden konnte. Doch litt dabei die Ausbeute an obigem Hauptprodukt, während sich Säure II ($X=OCH_3$) gar nicht nachweisen ließ.

Die Kombination: 1-Amino-2-methoxynaphthalin + o-Chlorbenzoesäure zeitigte keinen Vorteil, indem das Reaktionsprodukt von nicht vollkommen umgesetzter Ausgangssäure mittels der Alkalisalz-Löslichkeiten getrennt werden mußte.

2-Methoxy-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon IV ($X=OCH_3$).

In die heiße Lösung von 2 *g* Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) in 50 cm^3 Toluol gab ich 10 *g* Phosphorsäureanhydrid, das sich alsbald dunkelgrün färbte. Nach dreistündigem Erhitzen des Gemisches unter Feuchtigkeitsabhaltung fügte ich noch in der Wärme vorsichtig (durch den Kühler) Wasser hinzu, ließ mehrmals aufkochen und filtrierte möglichst rasch von schwerlöslichen Beimengungen ab. Aus der wässerig-toluolischen Flüssigkeit entfernte ich das Toluol durch Destillation und isolierte das Reaktionsprodukt von der Phosphorsäure. Durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter wässeriger Natronlauge wurde unverändertes Ausgangsmaterial abgesondert und der ockerfarbige Rückstand aus Eisessig-Nitrobenzol-Mischung umgelöst. Gelbe Kristalle vom Schmp. 190—192°. Ausbeute 20 bis 25% der Theorie.

0·1076 *g* Sbst.: 0·3084 *g* CO_2, 0·0476 *g* H_2O.
$C_{18}H_{13}O_2N$. Ber. C 78·51, H 4·76.
Gef. „ 78·17, „ 4·95.

In wässerig-verdünnten und -konzentrierten Alkalien sowie in wässerig-verdünnter als auch -konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist das Kondensationsprodukt so gut wie unlöslich, wohl aber — ähnlich dem 3,4-Benzakridon III — leicht in alkoholischem Alkalihydroxyd. Dabei tritt Aufspaltung zu einer farblosen, noch nicht näher untersuchten Säure ein. Die Farbe konzentrierter Schwefelsäure schlägt von rotorange beim Erwärmen über dunkelgrün mit gleicher Fluorescenz nach braunviolett um. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt rasch verschwindendes Dunkelrot.

Das in Toluol (weniger in anderen organischen Lösungsmitteln) schwer lösliche Nebenprodukt der Wasserentziehung konnte noch nicht rein kristallisiert erhalten werden. Es war zu einem Teil in Alkalien mit violetter Fluorescenz löslich, ebenso in Alkohol, während Eisessig sowie konzentrierte Schwefelsäure hellblau schimmerten. Demnach scheint darin ein Abkömmling des Akridons (Akridins?) enthalten zu sein.

Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung der Säure I ($X=OCH_3$) mit Phosphorpentachlorid entstand eine rotbraune Mischung, die durch wasserfreies Aluminiumchlorid augenscheinlich nicht weiter verändert wurde. Das bei der Aufarbeitung erhaltene gelbbraune Produkt war teilweise alkalilöslich und nicht identisch mit dem Keton IV ($X=OCH_3$).

Phenyl-(naphthyl-1-)amin VIII (X=H, Y=H) und Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin VIII (X=OCH_3, Y=H).

Erhitzt man die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) trocken im Ölbad wenige Grade über ihre Schmelztemperatur, so entweicht in Strömen Kohlendioxyd. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in wenig Alkohol aufgenommen. Die durch Wasser in feiner verteiltem Zustand wieder ausgefällte Substanz behandelte ich mit verdünntem Alkalihydroxyd, um saure Anteile zu entfernen; der Rückstand kristallisierte aus verdünntem Alkohol und zeigte den Schmp. 60° des Phenyl-(naphthyl-1-)amins.

In gleicher Weise erhielt ich aus der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=OCH_3) durch Decarboxylierung das Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin in farblosen Prismen, die von 82—83° schmolzen.

0·1088 *g* Sbst.: 0·3257 *g* CO_2, 0·0603 *g* H_2O.

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. C 81·89, H 6·07.

Gef. „ 81·64, „ 6·20.

Konzentrierte Schwefelsäure wurde beim Erwärmen blau, auf Zugabe von (konzentrierter) Salpetersäure rot im Gegensatz zum methoxylfreien Derivat, bei dem Blaufärbung zu beobachten war.

Diese Arbeit erfuhr wieder eine sehr dankenswerte Förderung durch Herrn Prof. H. Mark.

Zur Kenntnis des Fett- und Lipoidstoffwechsels der Hefen

(5. Mitteilung)

Quantitative Beziehungen bei der biologischen Ergosterin-Bildung

Von

F. Bilger, W. Halden, E. Mayer-Pitsch und M. Pestemer

Mit 2 Figuren im Text

Aus dem medizinisch-chemischen Institut und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingegangen am 10. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Einleitung.

In früheren Arbeiten[1] wurde gezeigt, daß die Fett- und Lipoidbildung in Hefezellen durch die Wahl geeigneter Bedingungen zur Hauptreaktion gestaltet werden kann. Hierdurch sind auch die Grundlagen für eine quantitative Beurteilung dieses Vorganges geschaffen, bei dem die Steigerung des Gesamtfettgehaltes im Maximum den etwa 20fachen Wert, die Erhöhung des Steringehaltes den rund 60fachen Betrag der ursprünglichen Lipoidwerte erreicht. Derartige Anreicherungen erzielten wir mit wässerigen Suspensionen untergäriger Brauereihefe, die auf porösen Unterlagen durch Entwässerung auf den optimalen Feuchtigkeitsgehalt gebracht und mit Luft-Alkoholgemischen behandelt wurden. Durch den Wasserentzug erfolgt unter den angegebenen Bedingungen die Auslösung und Steuerung des Vorganges der Lipoidbildung, bei dem das Stickstoffgleichgewicht in den Hefezellen keine Störung erfährt, wenn der Wassergehalt der Kulturen nicht unter 73% absinkt. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß Äthylalkohol als Baustein für die biologische Synthese der Hefelipoide anzusehen ist und daß giltige Beziehungen zwischen der Trockengewichts- und der Lipoidzunahme sowie zwischen Gesamtlipoid- und Sterinanreicherung bestehen.

[1] W. Halden, F. Bilger und R. Kunze, Naturwiss. **21** (1933) 660. — W. Halden, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **225** (1934) 249. — M. Sobotka, W. Halden und F. Bilger, ebenda **234** (1935) 1. — W. Halden, Fettchem. Umschau **42** (1935) 29 (Zusammenfassendes Referat).

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die quantitativen Zusammenhänge zwischen Gesamtsterin- und Ergosteringehalt verschiedener Hefen. Im Laufe des Anreicherungsvorganges verringert sich der prozentuelle Anteil des Ergosterins im Gesamtsteringemisch; lipoidreiche Hefen enthalten im Maximum 4—5% Ergosterin.

Zur Bestimmungsmethodik

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Bestimmung des Ergosterins in Hefen gelangten wir zu dem Schluß, daß von allen hierfür in Betracht gezogenen Verfahren nur die absorptionsphotometrische Messung einwandfreie Ergebnisse in bezug auf den tatsächlichen Ergosteringehalt von Hefe-Sterin-Gemischen zu geben vermag.

Wie M. Castille und E. Ruppol [2] festgestellt haben und durch eigene Versuche (siehe unten!) bestätigt wurde, verhält sich der Komplex Ergosterin-Digitonid bei der Ultraviolett-Absorptionsmessung in gleicher Weise wie das reine Ergosterin. Da durch Digitonidfällung der Sterine eine weitgehende Trennung von Ballaststoffen erzielt wird, kann die spektrographische Messung ohne weitere komplizierte Reinigungsverfahren durchgeführt werden.

Hinsichtlich der praktischen Durchführung der Bestimmung arbeiteten wir in Anlehnung an die Angaben von M. Castille und E. Ruppol [2a] in der folgenden Weise: Die frisch abgenommenen feuchten Hefeproben werden in kleinen dünnwandigen Porzellanreibschalen mit einem Gewichtsteil Natriumsulfat (siccum) vermengt und so lange über einem schwach siedenden Wasserbad unter Rühren behandelt, bis sich der gesamte Schaleninhalt verflüssigt hat. Während der darauffolgenden Abkühlung und Erstarrung der hefehaltigen Kristallmasse wird mittels eines Pistills zerrieben und dadurch ein trockenes homogenes Pulver erzielt. Die Probe bleibt zwecks vollständiger Entwässerung 6—12 Stunden im Vakuumexsiccator und wird vor der Verseifung nochmals zerrieben. Die hierbei verwendete Hefemenge richtet sich nach dem Gesamtsteringehalt, der, bezogen auf Trockenhefe, zirka 5—10 *mg* betragen soll. Gleichzeitig ermittelten wir den Wassergehalt jeder Probe durch Mikro-Trockenbestimmung [3]. Getrocknete Hefen [4] wurden unter Zufügen von einem Gewichtsteil Seesand und einem Teil Natriumsulfat (siccum) möglichst fein zerrieben und die Proben bis zur Verseifung im Vakuumexsiccator belassen.

Nach quantitativer Einbringung in den Verseifungskolben wird mit 25 cm^3

[2] Bull. de l'académie royale de médecine de Belgique, Sitzungsbericht vom 28. I. 1933, S. 48—60. — [2a] Ebenda, S. 52.

[3] F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl, Mikrochemie **15** (1934) 132.

[4] Hefedauerpräparate erhielten wir durch dünnschichtiges Aufstreichen von Feuchthefe auf Glasschalen und darauffolgendes scharfes Trocknen im Vakuumexsiccator.

5%iger alkoholischer Kalilauge während 30 Minuten unter ständigem Umschütteln des Kolbeninhaltes am Wasserbade behandelt. Die mit Wasser auf das 4fache Volumen verdünnte Lösung schüttelt man 5mal mit Petroläther (Fraktion unter 45°) aus. Für die erste Ausschüttelung werden 175 cm^3, für die darauffolgenden 50 cm^3 des Extraktionsmittels verwendet. Allenfalls auftretende Emulsionen werden nach der ersten Ausschüttelung durch Zufügen von 1 bis 2 g Kochsalz zerstört. Man wäscht den Petrolätherextrakt 3mal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel bei 80—90° ab. Die letzten Petrolätherreste werden durch Abblasen im CO_2-Strom entfernt.

Der vom Petroläther befreite Rückstand wird in 5—10 cm^3 absolutem Alkohol, entsprechend zirka 5—10 mg Gesamtsterin, aufgenommen und mit der gleichen Menge einer 1%igen Digitoninlösung (in absolutem Alkohol) versetzt. Durch Zusatz von Wasser, dessen Menge (1—2 cm^3) dem zehnten Teil des Gesamtvolumens entspricht, erfolgt die Fällung der Sterin-Digitonide, die nach 24stündigem Stehen in einem Glasfritten-Filter Nr. 1 G 3/7 (Schott und Gen. Jena) gesammelt werden. Der Niederschlag wird mittels einer Caminadeschen-Lösung (73 Teile Aceton, 18 Teile Wasser und 9 Teile absoluter Alkohol) gewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die auf diesem Wege erhaltenen Sterin-Digitonide werden in 25 cm^3 absolutem Alkohol aufgenommen und zur Ermittlung des prozentuellen Ergosterinanteiles spektrographisch untersucht.

Die absorptionsphotometrischen Bestimmungen wurden photographisch nach einer Methode mit Vergleichsspektren und rotierendem Sektor durchgeführt. Es wurden zuerst Absorptionskurven von reinem Ergosterin und reinem Digitonin in Äthanol aufgenommen und festgestellt, daß das Digitonin, dessen Grenzabsorption erst bei $\nu' = 3900\,mm^{-1}$ merklich zu werden beginnt, im Gebiet der beiden hohen Maxima von Ergosterin bei $\nu' = 3550$ und $3690\,mm^{-1}$ keine nennenswerte Absorption besitzt. Da sich eine Kurve von reinem Ergosterin-Digitonid, das nach oben angeführter Fällung erhalten worden war, im Gebiet der beiden Maxima vollkommen mit der reinen Ergosterinkurve deckte, war die Gewähr für eine richtige Konzentrationsbestimmung durch Messung der Höhe dieser Maxima gegeben. Wir bestimmten stets den spezifischen Extinktionskoeffizienten k im ersten Bandenmaximum bei $\nu' = 3550\,mm^{-1}$, dessen maximaler molarer Extinktionskoeffizient für reines Ergosterin bzw. Ergosterindigitonid zu $\varepsilon = 10250$ bzw. $\log \varepsilon = 4{,}01$ gemessen worden war. Fallweise zogen wir zu diesen Messungen bei der Auswertung der Spektren das Polarisations-Photometer-Okular, wie es in seiner Anwendung von M. Pestemer und G. Schmidt[5] beschrieben wurde, heran.

[5] M. Pestemer und G. Schmidt, Monatsh. Chem. **69** (1936) 399, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 1069.

Nach der LAMBERTschen Formel ergibt sich der spezifische Extinktionskoeffizient k aus der gemessenen Extinktion E und Schichtdecke d zu:

$$k = \frac{E}{d},$$

nach der LAMBERT-BEERschen Formel der spezifische molekulare Extinktionskoeffizient ε zu:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}.$$

Die molekulare Konzentration c ergibt sich also aus beiden Formeln zu

$$c = \frac{k}{\varepsilon}.$$

Die Fehlergrenze beträgt entsprechend der Genauigkeit der Extinktionsmessung ± 2 bis $\pm 5\,\%$. Aus der so erhaltenen Konzentration c (Mole im Liter) von Ergosterin läßt sich bei Kenntnis der Sterin-Digitonid-Einwaage, die meist von der Größenordnung von $1\,g$ im Liter war, der Prozentgehalt Ergosterin in den Sterin-Digitoniden und weiterhin bei Kenntnis des Gehaltes der getrockneten Hefe an mit Digitonin fällbaren Sterinen der Prozentgehalt an Ergosterin der Trockenhefe errechnen. Die Haltbarkeit der untersuchten Lösungen bei Aufbewahrung im Dunkeln ist sehr gut, eine Kontrollösung von Ergosterin-Digitonid zeigte für den maximalen Extinktionskoeffizienten nach vier Monaten den gleichen Wert.

Wie aus obiger Darstellung hervorgeht, haben wir entgegen den ursprünglichen Angaben von M. CASTILLE und E. RUPPOL[2] die Extraktion der Gesamtsterine aus dem alkoholischen Verseifungsgemisch nicht mit Äther, sondern mit niedrig siedendem Petroläther durchgeführt, wobei nach F. BILGER, W. HALDEN und M. K. ZACHERL eine bessere Trennung der Schichten erzielt wird. Weiters haben wir auch festgestellt, daß bei Anwendung von Äther als Extraktionsmittel und nachfolgendem dreimaligem Waschen des Sterinextraktes mit Wasser in der Regel keine vollkommen reinen Sterin-Digitonid-Produkte erhalten werden können. Der nachfolgend beschriebene Versuch diente zum Vergleich von Petroläther- und Ätherextraktion; hierbei wurde der Ätherextrakt einer besonderen Reinigung unterzogen.

Nach Verseifung einer Hefeprobe mittels $20\,cm^3$ 5%iger alkoholischer Kalilauge verdünnte man mit Wasser auf ein Volumen von $120\,cm^3$ und extrahierte die eine Hälfte mit Äther, die andere mit Petroläther. Die Ausschüttelung mit Petroläther wurde, wie oben angegeben, in normaler Weise vorgenommen. Zwecks Durchführung der Ätherextraktion behandelten wir die Seifenlösung

einmal mit 50 cm^3 und zweimal mit je 25 cm^3 Extraktionsmittel. Die vereinigten Ätherauszüge wurden nach Fahrion[6] mit 10 cm^3 verdünnter Salzsäure gewaschen und hierauf mit einem Gemisch von 7 cm^3 Wasser, 2 cm^3 Alkohol und 1 cm^3 Normal-Kalilauge ausgeschüttelt. Der so gereinigte Extrakt wurde zwecks vollkommener Entfernung des Alkali ein- bis zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach der Digitonin-Fällung erhielt man ein völlig farbloses Sterin-Digitonid-Produkt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eine weitere Prüfung der Leistungsfähigkeit der Methodik erfolgte durch Zusätze von reinem Ergosterin zu einer Hefe bekannten Ergosteringehaltes. Es wurden dabei statt der zugegebenen 4·65 *mg* Ergosterin 4·70 als Überschuß gefunden, ein Hinweis darauf, daß Fällung und absorptionsphotometrischer Nach-

Tabelle 1.

Die Gesamteinwaage für beide Extraktionsverfahren betrug 0,4964 *g* Trockenhefe.

Extraktionsmittel	Einwaage Trockenhefe *mg*	Sterin-digitonide *mg*	Gesamtsterine[7] *mg*	Gesamtsterine % bez. auf Trockenhefe	Ergosterin % bez. auf Trockenhefe
Äther	$\frac{496{\cdot}4}{2}$	35·0	8·75	3·52	1·396
Petroläther	$\frac{496{\cdot}4}{2}$	36·2	9·05	3·64	1·360

weis zu einem Wert führte, der unterhalb der Fehlergrenze lag, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

Nr.	Hefeeinwaagen Trockenhefe *mg*	Ergosterinzusatz *mg*	Gesamtsterine[7] *mg*	% Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin *mg*
1	145·7	—	5·175	38·0	1·96
2	152·1	+4·65	9·500	70·1	6·75
Gesamtergosteringehalt der Probe Nr. 2 vermehrt um 4·65 *mg* Ergosterin					6·75 *mg*
Ergosteringehalt der Probe Nr. 2 berechnet aus dem Ergosteringehalt der Probe Nr. 1					2·05 *mg*
Differenz Ergosterin					4·70 *mg*

[6] Fahrion, Chem. Umschau 27 (1920) 147.

[7] Die Werte der Gesamtsterine sind nach einigen Beobachtungen stärkeren Schwankungen ausgesetzt als die ihnen zugehörigen Ergosterinwerte.

Ergosteringehalte verschiedener Hefen im Verlaufe der Lipoidanreicherung.

Der Ergosteringehalt einiger Hefearten und der Einfluß von Lagerung und Gärung auf den Hefesterin-Komplex.

Die Art der Vorbehandlung beeinflußt den Sterin- und Ergosteringehalt der für die Lipoidanreicherung benötigten Reinzuchten nicht unerheblich. Die Reinzuchtstämme wurden

Tabelle 3.

Ergosteringehalte von Brauereihefen verschiedener Gärvorbehandlung (Nr. 1—6) bzw. verschiedenartiger Sprithefen (Nr. 8—10).

Nr.	Art der Hefe und Vorbehandlung	Hefe-Menge bez. auf Trocken-substanz *mg*	Sterin-digitonide *mg*	Gesamt-Sterine bez. auf Hefe-Trocken-substanz %	Ergosterin bez. auf Gesamt-Sterine %	Ergosterin bez. auf Hefe-Trocken-substanz %
1	Reinzuchthefe[8] frischgelieferter Stamm	1633	28·32	0·43	54·8	0·24
2	Reinzuchthefe *A* nach mehrwöchigem Lagern unter Würze	273·4	12·14	1·11	56·2	0·62
3	Reinzuchthefe *B* dgl.	401·0	18·20	1·13	48·0	0·54
4	Reinzuchthefe, gelagert	427·0	15·86	0·938	49·0	0·46
5	dgl. nach Angären mit Würze	1710	50·60	0·73	50·0	0·46
6	Reinzuchthefe, gelagert, nach wiederholten Angärungen	1720	45·90	0·67	47·9	0·32
8	Sprithefe, getrocknet	2071	48·09	0·58	49·0	0·28
9	Sprithefe, abgepreßt	2106	73·50	0·87	45·7	0·40
10	Sprithefe-Reinzucht	1480	37·40	0·63	50·5	0·32

[8] Reinzuchthefen ohne nähere Bezeichnung ihrer Herkunft sind untergärige Brauereihefen vom Typus Frohberg.

zwecks Weiterzüchtung verschiedentlich mit gehopfter und ungehopfter Würze behandelt, wobei die Zeitabstände der Würzeerneuerung von 24 Stunden bis zu mehreren Wochen schwankten. Nach mehrwöchigem Lagern der Hefe unter Würze nimmt der Gehalt an Gesamt-Sterinen (bezogen auf Hefe-Trockensubstanz) bis auf das Doppelte oder Dreifache der ursprünglich festgestellten Werte zu. Beispiele hierfür sind die Versuche Nr. 1, 2 und 3 der Tabelle 3.

Mit diesem Vorgang war eine Herabsetzung der biologischen Aktivität der Hefezellen verbunden, wie sich aus Anreicherungsversuchen mit derartigem Material ergab (vgl. S. 269).

Die Abnahme des Steringehaltes von gelagerten Hefekulturen, die einer kurzen Gärung unterworfen wurden, ergibt sich aus den Versuchen Nr. 4 und 5 der Tabelle 3.

Erst nach wiederholten, zeitlich rasch aufeinander folgenden Angärungen gelang es, den Ergosteringehalt wieder nahezu auf den anfänglich festgestellten Wert herabzudrücken (vgl. Nr. 6 in Tabelle 3). Hierdurch wurde gleichzeitig die volle biologische Wirksamkeit der gelagerten Hefe zurückerhalten. Bei diesen Vorgängen war jedoch keine gesetzmäßige Beziehung des Ergosterin-Anteils zu den Gesamtsterinen erkennbar.

Zum Vergleiche mit den obigen für Bierhefen erhaltenen Werten wurden drei Sprithefen auf ihren Ergosteringehalt untersucht (Nr. 8, 9 und 10 der Tabelle 3).

Ergosteringehalte lipoid-angereicherter Hefen.

Bezüglich der Technik der Fett- und Sterinanreicherung in Hefen muß auf die vorhergehenden Mitteilungen[9] hingewiesen werden, so daß wir uns hier auf eine gedrängte Wiedergabe der wichtigsten Verfahrenselemente beschränken können.

Die Hefen werden nach geeigneter Vorbehandlung mittels Würze-Nährlösung in 0·15%iger Agarlösung suspendiert und auf entsprechend vorbereitete sterile Tonplatten oder Agarböden aufgebracht.

Die zur Anreicherung der Lipoide führende Behandlung erfolgt unter dicht verschließbaren Glasglocken und besteht hauptsächlich aus folgenden Teilmaßnahmen:

1. Herabsetzung des Wassergehaltes der Hefekulturen durch Evakuieren, verbunden mit der Einwirkung eines im Reaktionsraum befindlichen Trockenmittels.

2. Belüftung der auf porösen Unterlagen ruhenden Hefezellschichten durch wiederholtes Evakuieren (oder Durchsaugen von Luft-Alkohol-Gemischen).

---

[9] S. insbes. W. Halden, Sterin- und Fettanreicherung in untergäriger Brauerei-Hefe, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 225 (1934) 249.

3. Sättigung der auf diese Weise vorbereiteten Kulturen mit der lipoidbildenden Atmosphäre durch Einströmenlassen steriler Alkohol-Luftgemische in das evakuierte System.

Die Lipoidanreicherung erfolgte meist durch ausschließliche Alkohol-Luft-Einwirkung bei Verwendung nährstoffloser Unterlagen, in manchen Fällen aber auch durch Zuckerzusätze zu den Agarböden, in denen durch die Gärungsenzyme der Hefe Alkohol entsteht. Besondere Maßnahmen und Behandlungsweisen werden bei Erörterung der jeweiligen Versuche bekanntgegeben.

In der Tabelle 4 sind die Analysenwerte einiger Hefereinzuchten zusammengestellt, deren Anreicherung durch Alkoholbehandlung auf nährstoffloser Unterlage erfolgte.

Tabelle 4.

Hefeunterlage ohne Nährstoff. Bierhefe-Reinzucht. Alkoholbehandlung.

Nr.	Tage	Bemerkung	Hefemenge bezogen a. Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamt-Sterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
1	4	—	205·0	16·9	2·06	38·0	0·78
2	14	—	138·0	37·8	6·80	37·0	2·50
3	14	—	69·0	28·0	10·21	29·0	3·00
4	18	—	96·3	45·8	11·90	40·0	4·76
5	25	—	107·0	40·8	9·90	30·0	3·96
6	29	Doppelbestimmung	131·8	80·6	15·28	33·9	5·18
7	29	Doppelbestimmung	79·7	48·4	15·19	34·7	5·27
8	7	kontinuierliche Belüftung	202·0	56·7	7·00	40·0	2·80
9	16	kontinuierliche Belüftung	172·0	88·6	12·88	40·8	5·23
10	14	Sauerstoff	101·6	25·8	6·34	26·0	1·69

Die Werte von Nr. 1—9 lassen erkennen, daß bei unseren lipoidangereicherten Bierhefen der Anteil des Ergosterins zirka 30—40% des Gesamtsteringemisches beträgt. Im Gegensatz dazu fanden wir bei nicht vorbehandelten Hefen (siehe den vorhergehenden Abschnitt) einen entsprechenden Prozentgehalt von 45—56%. Hieraus ergibt sich, daß bei der Sterinbildung während des Anreicherungsvorganges die Zunahme des Ergosterins hinter derjenigen der übrigen Sterine etwas zurückbleibt.

Nr. 6 und 7 sind Doppelbestimmungen des gleichen Hefemusters. Bei den Versuchen Nr. 8 und 9 wurde an Stelle des intermittierenden Evakuierens dauernd ein entsprechendes Alkohol-Luftgemisch durchgesaugt. Bei Versuchsansatz Nr. 10 leiteten wir Sauerstoff anstatt Luft in den Reaktionsraum. Durch diese Maßnahme ergab sich ein niedrigerer Ergosterinwert, der seine

Erklärung durch die stärkere Säurebildung unter dem Einfluß des Sauerstoffs findet.

Um den Einfluß anderer Nährstoffe auf die Ergosterinbildung zu ermitteln, wurden den Agarböden verschiedene Zuckerarten (Würze) zugesetzt. Zur Verwendung kamen Bierhefe-Reinzuchten, die durch Aufstellen von Paranitrotoluol im Reaktionsraum keimfrei gehalten wurden (Versuche s. Tabelle 5), während die Behandlung mit Alkoholdämpfen unterblieb. Eine Ausnahme hiervon bildet Versuch Nr. 6, der bei gleichzeitiger Alkoholbehandlung auffallend geringe Ergosterinbildung zeigt (Ergosterinanteil vom Gesamtsteringemisch 27·5 %).

Tabelle 5.

Hefeunterlage nährstoffhaltig. Bierhefe-Reinzucht. Keimfreihaltung durch Paranitrotoluol.

Nr.	Tage	Nährstoff im Agarboden	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
1	32	Würze	129·1	26·1	5·10	38·0	1·94
2	19	Würze, Raffinose	223·0	58·5	6·55	37·2	2·44
3	19	Raffinose	164·8	51·0	7·71	39·8	3·07
4	17	Maltose	117·6	54·7	11·62	42·6	4·94
5	21	Maltose	48·9	24·9	12·72	43·6	5·55
6	26	Maltose (Alkoholatmosphäre)	106·0	34·1	8·03	27·5	2·21

Auch die Würzezusätze von Nr. 1 und 2 lassen erkennen, daß die Ergosterinanreicherung hinter den entsprechenden Durchschnittswerten anderer zuckerartiger Bodenzusätze zurückbleibt.

Bei Maltosezusatz zeigten die Kulturen die höchste Anreicherung (Versuche Nr. 4 und 5), hingegen vermag Raffinose (Versuche Nr. 2 und 3), die nach Ch. E. Bills und Mitarbeitern [10] in flüssigen Zuchtmedien das günstigste Resultat liefert, auf festen Unterlagen nur eine verhältnismäßig geringe Ergosterinanreicherung zu bewirken. Für diese Versuche lag der prozentuelle Ergosterinanteil an den Gesamtsterinen im Mittel höher als bei der Alkoholdampfbehandlung auf nährstofflosen Böden.

[10] Ch. E. Bills, O. N. Massengale und P. S. Prickett, J. biol. Chem. **87** (1930) 259; **94** (1931) 213.

Bei der Prüfung des Anreicherungsvermögens einiger technischer Sprithefen fanden wir die in Tabelle 6 wiedergegebenen Werte. Sowohl die Handels-Preßhefe (Nr. 1) als auch die „enzymreichen" Sprithefen (Nr. 2 bis 5) ergaben durchwegs geringere Ergosterinwerte als die Bierhefereinzuchten, obwohl der Ergosterinanteil an den Gesamtsterinen größer war als der Mittelwert bei Hefereinzuchten.

Tabelle 6.

Hefeunterlage ohne Nährstoff. Technische Sprithefen. Alkoholbehandlung.

Nr.	Tage	Hefeart	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
1	7	Preßhefe (Ottakring)	101·0	12·7	3·13	48·0	1·50
2	4	Enzymreiche Sprithefe	330·0	43·9	3·30	41·3	1·36
3	6	dgl.	162·4	20·5	3·16	40·0	1·26
4	11	dgl.	311·0	46·8	3·88	34·4	1·33
5	14	dgl.	141·0	17·0	3·01	36·9	1·11

Zunahme der Ergosterinwerte in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Anreicherung.

Um Klarheit darüber zu gewinnen, welche Veränderung der Anteil des Ergosterins an dem Gemisch der Gesamtsterine während des Anreicherungsverfahrens erfährt, wurden Zeitversuche zur Untersuchung des Hefesterinkomplexes nach bestimmten Zeitintervallen angestellt. Zu diesem Zweck erfolgte die Behandlung von reingezüchteten Bierhefen und Sprithefen

Tabelle 7.

Hefeunterlage ohne Nährstoff. Bierhefe-Reinzucht. Alkoholbehandlung.

Einwirkungsdauer in Tagen	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
0	273·4	12·1	1·11	56·2	0·62
1	162·4	15·0	2·30	49·0	1·13
5	225·9	34·9	3·86	32·0	1·24
9	211·4	42·2	5·00	30·0	1·50
14	138·2	47·6	8·61	30·0	2·58

auf nährstofflosen Agarböden mittels eines Alkohol-Luftgemisches. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Ergosterin- und Gesamtsterinzunahme einer Bierhefereinzucht, die längere Zeit unter Würze gelagert hatte, zusammengefaßt und im Diagramm (Fig. 1) kurvenmäßig dargestellt.

Infolge der herabgeminderten Aktivität der Hefekultur[11] tritt erst nach längerer Behandlung (zwischen 5. und 9. Tag) die notwendige Anpassung der Hefe an das Trockenmilieu und damit ein stärkerer Anstieg der Sterinkurven ein. Aus diesem Versuch geht hervor, daß das Verhältnis des Ergosterins zu den Gesamtsterinen sich in einer bestimmten Weise verändert, und zwar nimmt der prozentuelle Ergosterinanteil des Gesamtsteringemisches im Verlaufe der Lipoidanreicherung stetig ab, in unserem Fall von 56·2 bis auf 30%.

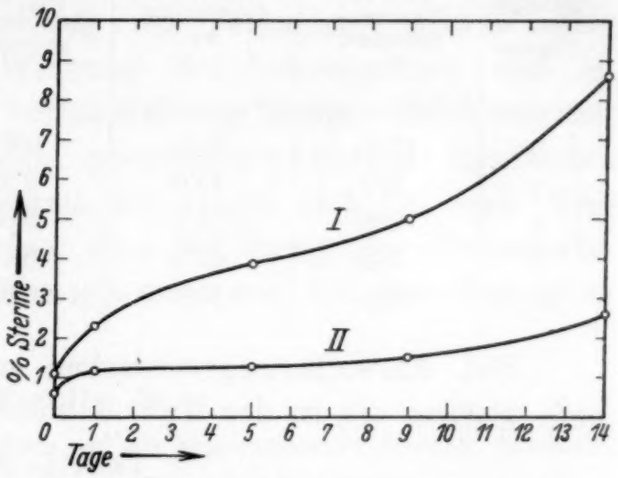


Fig. 1. I: % Gesamtsterine; II: % Ergosterin

Die Hefereinzucht, die für den folgenden Versuch (s. Tab. 8) bestimmt war, wurde einer mehrmaligen kräftigen Angärung unterworfen, wobei ihr Ergosterinwert auf 0·32% herabgedrückt werden konnte. Dies entspricht etwa der Hälfte des Ergosteringehaltes, der bei obiger Versuchsreihe (Tab. 7) als Anfangswert der unvorbehandelten Hefe gefunden wurde. Aus dem Diagramm (Fig. 2) geht hervor, daß keine Richtungsänderung der Sterinkurven eintritt, somit bei Verwendung von Hefen mit hoher enzymatischer Aktivität der Anreicherungsvorgang einen normalen Verlauf nimmt. Nach elf Tagen wird ein Ergosterinwert von 4% (auf Trockenhefe bezogen) erreicht.

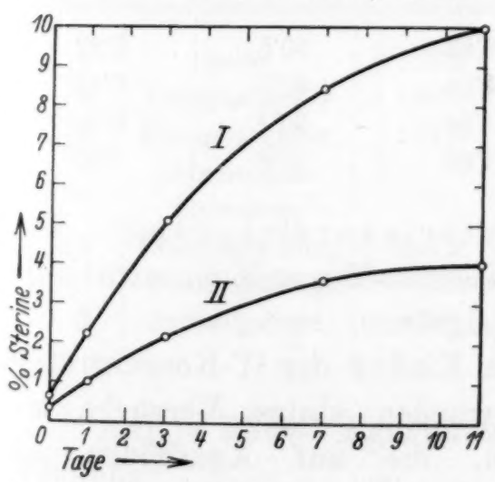


Fig. 2. I: % Gesamtsterine; II: % Ergosterin

[11] Wie aus den Angaben auf S. 265 hervorgeht, ist beim längeren Lagern der Hefe mit der Zunahme des Lipoid-(Gesamtsterin-)gehaltes eine Abnahme der biologischen Aktivität verbunden.

Auch bei dieser Versuchsreihe ließ sich eine stetige Abnahme des Ergosterinanteiles der Gesamtsterine feststellen, die aber geringer war als bei der vorhergehenden Reihe.

Tabelle 8.

Hefeunterlage ohne Nährstoff. Bierhefe-Reinzucht. Alkoholbehandlung.

Einwirkungsdauer in Tagen	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
0	1720	45·9	0·67	47·9	0·32
1	550	49·0	2·21	46·2	1·02
3	278	56·6	5·08	43·0	2·19
7	148	49·8	8·42	42·8	3·60
11	82·6	33·1	10·00	40·0	4·00

Bei Anreicherungsversuchen mit einer technischen Sprithefe wurden die in der Tab. 9 wiedergegebenen Werte erhalten.

Tabelle 9.

Hefeunterlage ohne Nährstoff. Sprithefe. Alkoholbehandlung.

Einwirkungsdauer in Tagen	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
0	1480	37·4	0·63	50·5	0·32
1	364	15·1	1·05	40·6	0·43
3	253	14·6	1·44	36·4	0·52
7	161	11·7	1·82	35·6	0·65

Beeinflussung der Ergosterinanreicherung durch *a)* Stabilisierung der Wasserstoffionen-Konzentration, *b)* Zusatz von Monojodessigsäure.

a) Zur Orientierung über den Einfluß der H·-Konzentration auf die Ergosterinanreicherung wurden einige Versuche mit Bierhefereinzuchten vorgenommen, die auf Agarböden mit Phosphatpuffer-Zusätzen vom p_H 6·8—7·0 während 7 Tagen in der gewohnten Weise mit einem Alkohol-Luft-Gemisch behandelt wurden. Wie aus den Werten der Tab. 10 hervorgeht, ergab sich beim Konstanthalten der H·-Konzentration, die ohne Pufferung regelmäßig nach kurzer Behandlungsdauer auf den $p_H = 4$ absank [12], ein höherer Ergosterinanteil an den Gesamtsterinen. Die

[12] Vgl. 3. Mitteilung, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 225 (1934) 265.

Gesamtsterinwerte zeigten gegenüber dem Kontrollversuch entweder keine Veränderung (Nr. 2) oder sogar eine Erniedrigung (Nr. 3 und 4).

b) Monojodessigsäure[13] bewirkte nicht nur eine starke Hemmung der biologischen Synthese der Gesamtsterine, sondern verminderte auch den Ergosterinanteil an den Gesamtsterinen erheblich (vgl. Tab. 10, Nr. 5)

Aus der Gegenüberstellung der Versuche 4 und 5 ergibt sich, daß die hemmende Wirkung der Jodessigsäure erst im deutlich sauren Gebiet zur vollen Geltung kommt. Bei Versuchsansatz Nr. 3 wurde einem phosphatgepufferten Agarboden Glycerophosphorsäure zugesetzt. Es zeigte sich bei einer Verminderung der Gesamtsterine eine Erhöhung des Ergosterinanteiles in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen Nr. 2 und 4.

Tabelle 10.

Einfluß von p_H und Monojodessigsäure auf die Ergosterinanreicherung. Bierhefereinzucht. Alkoholbehandlung. Versuchsdauer 7 Tage.

Nr.	Art der Bodenzusätze	Hefemenge bez. auf Trockensubstanz *mg*	Sterin-Digitonide *mg*	Gesamtsterine bez. auf Hefetrockensubstanz %	Ergosterin bez. auf Gesamtsterine %	Ergosterin bez. auf Hefetrockensubstanz %
1	keine	138·9	32·4	5·83	34·7	2·01
2	Phosphatpuffer	138·7	32·7	5·90	47·3	2·79
3	Phosphatpuffer, Glycerophosphorsäure	133·5	24·7	4·63	46·0	2·13
4	Phosphatpuffer, Jodessigsäure	263·9	10·6	4·01	44·3	1·78
5	Jodessigsäure	135·2	7·3	1·35	21·8	0·29

Auf je 50 cm^3 Agarunterlage kamen pro Schale zur Verwendung:

Phosphatpuffer: 5 cm^3 KH_2PO_4, 5 cm^3 K_2HPO_4.

Glycerophosphorsäure: 1 cm^3 (50%ige Lösung) neutralisiert durch 1·4 cm^3 3·8 n Natronlauge.

Monojodessigsäure: 0·01 g.

[13] Lundsgaard, Über die Einwirkung der Monojodessigsäure auf den Spaltungs- und Oxydationsstoffwechsel. Biochem. Z. 220 (1930) 8.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Ergosteringehalt einiger Hefearten mit Hilfe der Ultraviolett-Absorptions-Analyse bestimmt.

2. Bei längerem Ruhezustand der unter Würze gelagerten Hefe wurden Ergosterin- und Gesamtsterinwerte gefunden, die gegenüber dem Ursprungswert auf das Doppelte bis Dreifache erhöht waren.

3. Lipoidangereicherte Bierhefen zeigten gegenüber unvorbehandelten Hefen durchwegs einen niedrigeren Ergosterinanteil an den Gesamtsterinen.

4. Bei Anwendung nährstoffhaltiger Hefeunterlagen wurden mittels Maltose die höchsten Ergosterinwerte erhalten.

5. Die relative Sterinanreicherung von Sprithefen ist unter den von uns gewählten Bedingungen bedeutend geringer als bei untergärigen Brauereihefen.

6. Im zeitlichen Verlaufe der Lipoidanreicherung erfolgt eine stetige Zunahme des Ergosteringehaltes. Die Steigerung des Ergosterinanteiles bleibt jedoch gegenüber derjenigen der übrigen Sterine zurück, und zwar beträgt der Ergosterinanteil unvorbehandelter Hefen etwa 50—60%, während er bei stark angereicherten Proben bis auf etwa 30% absinken kann.

7. Monojodessigsäure hemmt die biologische Synthese der Gesamtsterine und damit auch die des Ergosterins.

Für die tatkräftige Förderung unserer Arbeiten durch Gewährung einer Subvention aus den Erträgnissen der Treitl-Stiftung an den einen von uns (W. H.) sprechen wir der Akademie der Wissenschaften (mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse) in Wien unseren ergebensten Dank aus.

Über eine nach exakter gasanalytischer Methode durchführbare Bestimmung der Mischung Stickstoffdioxyd—Stickoxyd

Von

A. Klemenc und W. Neumann

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 10. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Nach den Methoden der exakten Gasanalyse kann die quantitative Bestimmung einer Mischung NO_2-NO nicht erfolgen. Eine Fraktionierung der beiden Gase ist wegen der Bildung des Stickstofftrioxydes auch nicht möglich. Wie in diesen Zeilen gezeigt wird, kann man die Mischung analysieren, wenn man eine bestimmte Sauerstoffmenge im Überschuß hinzufügt, das gebildete Stickstoffdioxyd ausfriert und den Überschuß des Sauerstoffes abpumpt. Der Verbrauch an Sauerstoff gibt die Menge des vorhandenen Stickoxydes an. Da die Reaktion nach der Gleichung $2NO + O_2 = 2NO_2$ erfolgt, entspricht $1\,cm^3$ Sauerstoff $2\,cm^3$ Stickoxyd [1]. Die Schwierigkeit in der Anwendung dieser Methode liegt beim Transport des Quecksilber angreifenden Gases. Sie läßt sich aber mit Hilfe von Silicagel vollkommen umgehen.

In der Fig. 1 ist die ganze Vorrichtung angegeben, mit welcher die Brauchbarkeit der angegebenen Methode genau durchgeprüft werden konnte. Es sollen hier nicht alle Handgriffe angeführt werden, die für die Herstellung bekannter Mischungen von Stickstoffdioxyd—Stickoxyd notwendig waren und die, welche zur quantitativen Bestimmung derselben in allen Einzelheiten anzuwenden wären. Aus der Zeichnung lassen sich die folgenden Ausführungen leicht ergänzen. Für die Durchführung der Bestimmungen ist eine Hochvakuum-Quecksilberdampfstrahlpumpe und eine Toeplerpumpe notwendig. Die in der Zeichnung zum Ausdruck gebrachte Form derselben ist von Dr. E. Patat angegeben worden. Die beiden großen Kolben enthalten den Vorrat an reinstem Stickoxyd und Sauerstoff. In der Meßburette B_1,

[1] Nur in erster Näherung richtig. Bei den in Betracht kommenden Drucken sind die Molekularvolumina nicht gleich.

die drei Marken (0·998, 3·99, 10·3 cm^3) enthält, wurden die beiden Gase bei bekannter Temperatur und bei bekanntem verminderten Druck (abgelesen an der Meßburette selbst, bei Berücksichtigung des Barometerstandes) abgemessen und in dem Ausfriergefäß AG zuerst das Stickoxyd, dann der Sauerstoff adsorbiert. War die Menge des abgemessenen Sauerstoffes kleiner, als die des Stick-



Fig. 1.
Die Bewegung des Quecksilbers in der Toeplerpumpe erfolgt mit einer Wasserstrahlpumpe, welche bei V angeschaltet ist. Die bei den Buretten B_1 und B_2 vorhandenen Maßstäbe sind nicht gezeichnet.

oxydes, so hatte man im Silicagel eine bekannte Menge der Mischung NO_2-NO von bekannter Zusammensetzung. Um ganz sicher vollständigen Verbrauch des Sauerstoffes zu erreichen, ist der Silicagel-Teil auf 100° erhitzt worden, währenddem das U-Gefäß mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Mißt man nun neuerdings eine bekannte Menge von Sauerstoff ab und bringt diesen mit der Mischung im Silicagel zusammen, so bildet sich Stickstoffdioxyd, wenn das Gel etwa Zimmertemperatnr hat. Man läßt das System etwa 15′ stehen. Kühlt man nun das Silicagel mit flüssiger Luft, so wird sofort das ganz eventuell im Gasraum vorhandene Stickstoffdioxyd mit dem restlichen Sauerstoff adsorbiert. Nun wird die flüssige Luft vom Silicagel entfernt und die U-Röhre damit gekühlt, der Teil aber, in welchem das Silicagel vorhanden ist, in einem Wasserbade erwärmen gelassen. Der Sauerstoff wird durch die Toeplerpumpe abgesaugt und in der Meßburette B_2 (welche gleich wie B_1 gebaut ist) abgemessen.

Das Ausfriergefäß hatte die Form, welche aus der Zeichnung deutlich ersichtlich ist. Länge der Schenkel 12 *cm*, Inhalt der Röhre mit Silicagel etwa 30 cm^3.

Selbstverständlich muß für die Versuche das Silicagel des Absorptionsgefäßes im Hochvakuum vollständig entgast sein. Im Laufe einer Versuchsserie jedoch braucht es weiter nicht besonders behandelt werden, doch immer dann, wenn es mit der Atmosphäre in Berührung kommt.

In der folgenden Zusammenstellung sieht man die Brauchbarkeit der vorgebrachten Methode.

Vers. Nr.	cm^3 NO verwendet	cm^3 NO gefunden	
1	2·84	2·88	+ 0·04
2	1·54	1·56	+ 0·02
3	2·29	2·30	+ 0·005
4	2·65	2·65	—
5	4·77	4·78	+ 0·01

In dem U-Gefäß bleibt das Stickstoffdioxyd ausgefroren. Man kann es in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat direkt in dem Gefäß titrieren[2].

Nach den Ausführungen ergibt sich ohne weiteres, wie die Analyse einer Mischung, bestehend aus Stickstoffdioxyd und Stickoxyd nach exakter gasanalytischer Methode bestimmt werden kann. Man wird eine entsprechende Menge der Gasmischung, die weiter *nicht bekannt sein braucht*, im Silicagel, absorbieren. Dann wird mit einem Sauerstoffüberschuß der Verbrauch desselben bestimmt und schließlich nach dem angegebenen Vorgang der Gesamtstickstoff mit einer 1/10 *n*-Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Es beträgt x, y das Volumen (cm^3, 0°, 760 *mm* Hg) des Stickstoffdioxydes bzw. des Stickoxydes. Der gemessene Verbrauch an Sauerstoff ist v_{O_2} cm^3 (0°, 760 *mm* Hg), der Verbrauch an n normaler Kaliumpermanganatlösung V cm^3. Man hat nun die Gleichungen:

$$y = 2v_{O_2}$$
$$x + y = 22{\cdot}4 \cdot V \cdot n,$$

welche die Zusammensetzung des Gases zu berechnen gestatten.

[2] A. Klemenc u. W. Neumann, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

Über das Resen des Manila-Elemiharzes

Von

M. Mladenović

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb.
Vorstand Prof. Dr. G. Flumiani

(Eingegangen am 16. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 4. 1937)

Das Maneleresen stellt nach Angaben von Tschirch[1] ein weißes amorphes Produkt dar, welches bei 63—65° schmilzt. Es enthält Sauerstoff, aber nicht in Form von Hydroxylgruppen; denn es läßt sich nicht acetylieren und benzoylieren. Da dieses Produkt die Hauptmasse des Elemiharzes darstellt, wurde das Harz von Tschirch als Resenharz bezeichnet. Eine nähere Untersuchung des Resens nahm Tschirch nicht vor.

In neuester Zeit beschäftigten sich mit der Untersuchung des Maneleresens K. H. Bauer und H. J. Starke[2], sowie P. Casparis und P. Naef[3]. Bauer und Starke isolierten aus dem Maneleresen Elemecin und Elemol, Produkte, die auch im ätherischen Öle des Elemiharzes gefunden waren. Ihr gereinigtes Resen enthielt Hydroxylgruppen.

P. Casparis und P. Naef unterwarfen das Maneleresen einer Acetylisierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es konnte aus dem acetylierten Gemisch α-Amyrinacetat und β-Amyrinacetat isoliert werden. Der nichtkristallisierte Rückstand gab bei der fraktionierten Destillation eine Fraktion, aus der noch Kristalle isoliert werden konnten, die vermutlich ebenfalls α- und β-Amyrinacetat darstellen.

Bei meinen Untersuchungen des Elemiharzes war ich auch bemüht, die Ausbeute an kristallinischen Verbindungen zu erhöhen. Nach gewöhnlichen Methoden erhielt ich die von Tschirch angegebene Menge des ätherischen Öles, des Amyrins und der Elemisäure. Bei der von Tschirch als β-Elemisäure genannten amorphen Verbindung konnte ich feststellen, daß sie ein Gemisch verschiedener Elemisäuren darstellt und daß aus diesem Gemisch

[1] Arch. Pharm. **240** (1902) 293.

[2] Arch. Pharm. **272** (1934) 167—171.

[3] Pharm. Acta Helv. **9** (1934) 19—23.

nach seiner Acetylierung außer den Säureacetylderivaten auch α- und β-Amyrinacetat gewonnen werden kann[4]. Bei der Untersuchung des Elemiharzrückstandes, aus dem sich zunächst keine kristallisierten Anteile mehr ausschieden, bemerkte ich, daß es nach monatelangem Stehen der alkoholischen Lösung doch zu einer Kristallausscheidung kam, die hauptsächlich aus einem Amyringemenge bestand. Nach der Abtrennung des kristallinischen Anteiles schied sich nach wiederholtem langsamen Eindunsten des Lösungsmittels ein kristallinisches Produkt ab, das als ein *Gemenge des Amyrins und Breins* erkannt wurde. Im Laufe von 5 Jahren konnten aus dem Rückstand noch beträchtliche Mengen des kristallinischen Anteiles isoliert werden. Wenn alle diese Produkte Amyringemische darstellen, so könnte man die Gesamtmenge des Amyrins auf etwa 30—35% schätzen. Aus dem nicht kristallisierten Anteil konnte durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch noch etwa 35—40% des kristallisierten Acetatgemisches gewonnen werden und in diesem Gemisch α- und β-Amyrinacetat sowie Breinacetat identifiziert werden. Das nicht kristallisierte Acetylprodukt wurde verseift und die dabei ermittelte Acetylzahl spricht für das Vorhandensein von OH-Gruppen. Wenn man die Acetylzahl nur auf Amyrin umrechnet, so bekommt man eine Zahl, die 70% Amyrin entspricht. Es sei dabei bemerkt, daß schon VESTERBERG[5] darauf aufmerksam gemacht hat, daß die für das Elemiharz gefundene Acetylzahl etwa der dreifachen Menge Amyrin entspricht, als darin praktisch isoliert werden konnte (75% statt 25%). Die bei VESTERBERG mit 50—60% geschätzten amorphen Bestandteile des Harzes sollen wenigstens teilweise alkoholischer Natur sein.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß das *Elemiharz kein eigentliches Resenharz* darstellt, vielmehr zu den *Resinolharzen* gerechnet werden soll, da es in der Hauptmenge die sehr charakteristischen Harzalkohole Amyrin und Brein enthält.

Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Amyringemisches aus dem Elemiresen.

Die alkoholische Lösung des Elemiharzes, aus der die Säuren, das ätherische Öl und Amyrin abgeschieden waren,

[4] Bull. Soc. Chim. Yougosl. **3** (1932) 5—11.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 3186.

wurde in einem lose verschlossenen Kolben stehengelassen. Nach einigen Monaten zeigten sich auf der Oberfläche der Lösung Kristalle, die allmählich die ganze Lösung ausfüllten. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit etwas Alkohol einige Male gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert schmolz die Substanz bei 177—178°. Mit dem Amyringemisch von demselben Schmelzpunkt trat keine Depression ein. Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·243 *mg* Sbst.: 10·070 *mg* CO_2, 3·46 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84·43, H 11·82.
Gef. „ 84·69, „ 11·94.

Die Isolierung des Breins.

Brein wurde unter den kristallinischen Produkten, die bei längerem Stehen sich ausgeschieden hatten, neben dem Amyringemisch gefunden. Durch fraktionierte Kristallisation wurde ein Produkt erhalten, das durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zum Schmp. 185° gebracht werden konnte und nach weiterem Umkristallisieren aus Eisessig schließlich bei 220° (unkorr.) schmolz.

Dieselbe Substanz wurde auch aus Tetrachlorkohlenstofflösung des von ätherischen Ölen, Amyrin und Harzsäuren befreiten Elemiharzes gewonnen. Die CCl_4-Lösung schied nach längerer Zeit auf der Oberfläche kristallinische Anteile in beträchtlicher Menge ab. Das abgetrennte Produkt wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und schmolz bei 94° unter Schaumbildung, um erst bei 140° zu einer durchsichtigen Masse zusammenzusintern. Aus dieser Masse konnte durch Umkristallisieren aus Methylalkohol kein kristallinisches Produkt isoliert werden, sehr leicht jedoch aus Äthylalkohol und Aceton. Aus Alkohol erhält man Kristalle, die am Wasserbade getrocknet, sich bei 122° stark aufblähen, bei 130° durchsichtig werden, um bei 145° wieder fest zu werden und schließlich bei 205° zu schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Produkt vom Schmp. 220°. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz enthält Kristallösungsmittel, welches erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt werden kann. Diese Substanz schmilzt gleich bei 205°. Denselben Schmelzpunkt hat auch die aus Aceton gewonnene Substanz. In einer Mischung von Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, geben

die Produkte an der Berührungsstelle zuerst einen rötlich-gelben Ring, der nach einiger Zeit rot wird.

Für die Analysen wurden die Produkte bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

a) Aus Alkohol gewonnenes Produkt:

3·700 *mg* Sbst.: 11·100 *mg* CO_2, 3·840 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{50}O_2$. Ber. C 81·37, H 11·40.
Gef. „ 81·82, „ 11·61.

b) Aus CCl_4 gewonnenes Produkt:

3·393 *mg* Sbst.: 10·170 *mg* CO_2, 3·590 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{50}O_2$. Ber. C 81·37, H 11·40.
Gef. „ 81·74, „ 11·84.

Acetylierung des amorphen Produktes.

60 *g* des amorphen Produktes aus Elemiharz, das nach etwa 5 Jahren kaum noch merkliche Mengen von Kristallen aus seiner alkoholischen Lösung ausschied, wurden mit einer Mischung gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Nach 24 Stunden wurde die Masse in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wurde in Aceton gelöst, worauf sich aus der Lösung nach einiger Zeit reichlich Kristalle abschieden. Es wurden insgesamt etwa 25 *g* der kristallinischen Produkte erhalten, was etwa 40 % des amorphen Produktes ausmacht. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde eine Substanz, die bei 230° schmolz, erhalten, deren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren auf 237° stieg. Sie erwies sich bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes als identisch mit β-Amyrinacetat.

Der Rückstand wurde weiter fraktioniert und es konnte nur ein Produkt vom Schmp. 200° isoliert werden, das sich als ein Gemisch von α- und β-Amyrinacetat herausstellte.

Für die Analyse wurden die Produkte im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse des Produktes Schmp. 237°:

4·501 *mg* Sbst.: 13·57 *mg* CO_2, 4·56 *mg* H_2O.

Analyse des Produktes Schmp. 200°:

3·330 *mg* Sbst.: 10·06 *mg* CO_2, 3·36 *mg* H_2O.
$C_{32}H_{52}O_2$. Ber. C 82·1, H 11·10.
Gef. „ 82·23, 82·39, „ 11·34, 11·29.

Die Bestimmung der Acetylzahl im amorphen Rückstand.

Der Rückstand, aus dem sich keine kristallinischen Acetylprodukte auch nach einigen Wochen mehr abgeschieden haben, wurde in kaltes Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. In 2 *g* der getrockneten Substanz wurde die Acetylzahl nach der bei den Harzen üblichen Methode bestimmt[6]. Es wurde insgesamt 6·00 cm^3 *n*/2 KOH verbraucht, was einer Acetylzahl von 84·17 entspricht. Nimmt man an, daß der acetylierbare amorphe Rückstand aus Amyrin besteht, so würde die ermittelte Acetylzahl darauf hindeuten, daß in diesem Material noch etwa 70% Amyrin enthalten sind

[6] H. Wolff: Die natürlichen Harze, Stuttgart 1928. Wiss. Verlagsges.

Die Kinetik polymerer Aldehyde

(V. Mitteilung)

Die Bildung ketteneinheitlicher Polyoxymethylendihydrate und ihre Unterscheidung auf Grund der Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten

Von

J. Löbering und K. Ph. Jung

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. 8. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Es ist bekannt, daß sich Polyoxymethylene verschiedener Kettenlänge unter gleichen Bedingungen verschieden schnell lösen. Die vorliegende Arbeit nahm sich zur Aufgabe, ketteneinheitliche Produkte darzustellen und an Hand dieser Produkte die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Kettenlänge quantitativ zu erfassen.

Der Versuch, aus dem bisher verwendeten Paraformaldehyd (Heilmittelstelle Wien) durch schärfste Trockenmethoden Produkte mit verschiedener Lösungsgeschwindigkeit darzustellen, führte nicht zum Ziel. Dagegen konnten durch Einwirkung von Katalysatoren auf Formaldehyd-Lösungen unter verschiedenen Bedingungen Polyoxymethylene dargestellt werden, die sich untereinander durch ihre Lösungsgeschwindigkeit unterschieden. Auffallend war hier die bedeutende Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit beim Trocknen. Wir erhielten weiterhin verschiedenlösliche Polyoxymethylene durch Eindampfen von Formaldehyd-Lösungen bei verschiedener Temperatur. Diese Produkte veränderten ihre Lösungsgeschwindigkeit durch Trocknen nicht mehr.

Die Klärung dieser Erscheinungen führte zu einer Theorie über den Mechanismus des Aufbaues der Polyoxymethylene, auf Grund deren es möglich ist, ketteneinheitliche Produkte von verschiedener Molekülgröße reproduzierbar darzustellen. Diese Produkte ändern auch nach schärfstem Trocknen ihre Lösungsgeschwindigkeit nicht. Sie sind dagegen unter sich durch eine eindeutige Verschiedenheit in der Lösungsgeschwindigkeit als verschiedenkettige Produkte erkennbar, ein Unterschied, der durch die Endgruppenbestimmung in den meisten Fällen nicht mehr festzustellen ist.

I. Versuche zur Herstellung von Polyoxymethylenen verschiedener Lösungsgeschwindigkeit.

Wir versuchten zunächst durch verschiedenartigste Trockenmethoden die Lösungsgeschwindigkeit und damit die Kettenlänge des käuflichen Polyoxymethylens (Paraformaldehyd der Heilmittelstelle) zu verändern.

Der Paraformaldehyd wurde mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers durchgewaschen, scharf abgesaugt und ein Teil (*A*) im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid bis zur vollkommenen Trockenheit 14 Tage stehen gelassen. Ein Teil (*B*) wurde im Trockenschrank 5mal je $^1/_2$ Stunde erhitzt und jeweils $^1/_2$ Stunde im Chlorcalciumexsiccator evakuiert. Das Produkt war so vollkommen durchgetrocknet.

Die Lösungsgeschwindigkeit von *A* und *B* zeigte keine Verschiedenheit (Fig. 1).

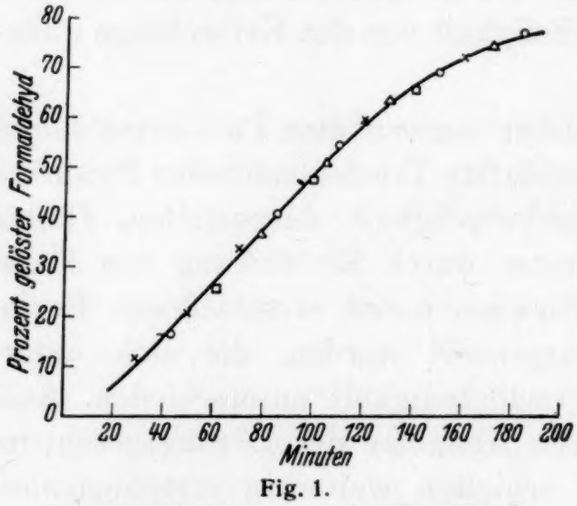


Fig. 1.

× = Produkt *A* ○ = Produkt *C*
□ = „ *B* △ = „ *D*
$p_H = 7{\cdot}1$, $T = 30^0$.

Die beiden Produkte wurden nunmehr 2 Stunden auf 100° erhitzt, heiß über Phosphorpentoxyd evakuiert, und 1 Monat im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen (Produkt *C*). Schließlich trockneten wir *C* 2 Stunden im Vakuum bei 100°, wobei sich der größte Teil des Produktes verflüchtigte (Produkt *D*). Die Lösungsgeschwindigkeit blieb in jedem Stadium des Trockenprozesses gleich (Fig. 1). Von jedem der Produkte wurden drei Gesamtbestimmungen gemacht, deren Mittelwert die Tabelle 1 angibt.

Tabelle 1.

Produkt	% CH_2O	Lösungsgeschwindigkeitsmittel
A	97·27	
B	97·91	$9{\cdot}66 \cdot 10^{-1}$
C	98·57	
D	98·61	

Es konnte somit durch keine der angewandten Methoden eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit und damit der Kettenlänge des Polyoxymethylens erreicht werden. Wir versuchten daher, durch Herstellung von Polyoxymethylenen nach der Vorschrift von AUERBACH und BARSCHALL[1] zu Produkten zu gelangen, die unseren Zwecken entsprachen.

Paraformaldehyd (Heilmittelstelle) in der beschriebenen Weise unter Verwendung von doppelt destilliertem Wasser gereinigt, wurde durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler in doppelt destilliertem Wasser fast vollkommen gelöst, klar filtriert, das Filtrat mit 10 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur auskühlen gelassen. Es schied sich ein dicker Kristallbrei ab, der abgesaugt und bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen und dreimal hintereinander getrocknet wurde.

1. Trockenprozeß: Zweimaliges $^3/_4$ stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 100° und darauffolgendes Abkühlen im Vakuum über Chlorcalcium.

Gesamtbestimmung: 92·53% (Mittel).

2. Trockenprozeß: 1 Stunde bei 100° im Trockenschrank, danach Abkühlen im Vakuum über Chlorcalcium.

Gesamtbestimmung: 99·12% $C \cdot H_2O$.

3. Trockenprozeß: Wie unter 2.

Gesamtbestimmung: 99·6% CH_2O.

Die Lösungsgeschwindigkeit der drei so erhaltenen Produkte zeigte jetzt mit Verminderung des Wassergehaltes eine Abnahme (Fig. 2).

Ein zweites Mal wurde aus einer höher konzentrierten Formaldehydlösung unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt erhalten, das nach mehrstündigem Trocknen einen Formaldehydgehalt von gleichfalls 99·6% aufwies. Die Lösungsgeschwindigkeit aber wich von der des vorher hergestellten Produktes ab.

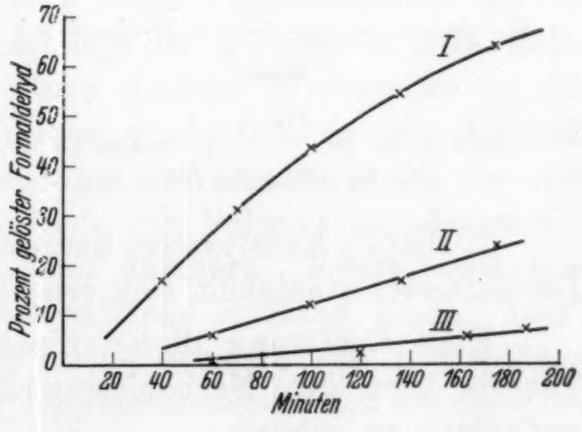


Fig. 2.
I. 1. Trockenprozeß. *II.* 2. Trockenprozeß.
III. 3 Trockenprozeß.

Da nunmehr die Annahme nahe lag, daß die Konzentration der Ausgangslösung einen Einfluß auf die Beschaffenheit der Polymerisate haben könnte,

[1] Arbb. kaiserl. Gesundheitsamt 27 (1908) 183.

gingen wir zu folgender Versuchsanordnung über: Unter den beschriebenen Bedingungen wurde eine Formaldehydlösung angesetzt, deren Gesamtgehalt 40% betrug. Ein Teil dieser Lösung wurde auf 35% verdünnt und sodann mit 10% konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die ausgefällten Polyoxymethylene zeigten nach einstündigem gemeinsamen Trocknen bei 100° eine voneinander verschiedene Lösungsgeschwindigkeit, die sich durch erneutes Trocknen ebenfalls erheblich verringerte.

Wir gingen weiterhin dazu über, Polyoxymethylene durch Eindampfen von Formaldehyd-Lösungen zu gewinnen, und auf ihr Verhalten bei der Auflösung zu untersuchen. Wir arbeiteten bei einer Temperatur von 1. 60° (Vakuum) Produkt I und 2. 85° (Wasserbad) Produkt II. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Polymerisate wurde ohne weiteres Trocknen bestimmt (Fig. 3).

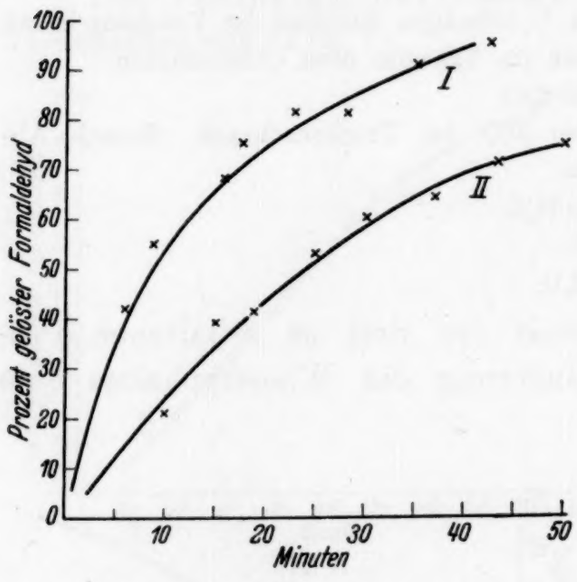


Fig. 3.
I. Produkt bei 65°. *II.* Produkt bei 80°.
$p_H = 7{\cdot}1$, $T = 30°$.

Gesamtbestimmung I: 96·04%; II: 97·58%.

Beide Produkte veränderten trotz mehrstündigem Trocknen bei 100° weder Lösungsgeschwindigkeit noch Formaldehydgehalt.

Wir erhielten somit zwei Arten von Polymerisaten, die sich in ihrem Verhalten grundsätzlich unterschieden.

1. Durch Eindampfen hergestellte Polyoxymethylene mit unveränderlicher Lösungsgeschwindigkeit.

2. Mittels Katalysators hergestellte Polyoxymethylene, deren Lösungsgeschwindigkeit sich erheblich herabsetzen ließ.

Eine Erklärung dieser Erscheinung vermag die folgende Theorie über den Mechanismus der Entstehung der Polyoxymethylene zu geben.

II. Über die Entstehung der Polyoxymethylene.

Betrachtet man die Ansicht STAUDINGERS, der in der Unbeständigkeit der festen Polyoxymethylene eine spezifische Eigen-

schaft erblickt[2], so stehen die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchung mit dieser Auffassung nur teilweise im Einklang. Wir konnten lediglich auf Grund einer bestimmten Herstellungsart zu Polyoxymethylenen gelangen, die einen Beweis für diese Meinung hätten abgeben können, während auf der anderen Seite Produkte erhalten wurden, deren Beständigkeit durch die angewandten Untersuchungsmethoden eindeutig festgestellt wurde. Liegen aber zwei Produkte vor, die grundsätzlich in gleicher Weise aufgebaut sind, von denen aber das eine im Gegensatz zum anderen eine klare Beständigkeit aufweist, so wird man diese Beständigkeit ohne weiteres als das Primäre annehmen können, und die Unbeständigkeit des zweiten Produktes bei Faktoren suchen, die in einer anderen Richtung liegen.

Ist wie sich aus den späteren Ausführungen noch weiter ergibt, diese Auffassung zutreffend, so kann die Unbeständigkeit eines Polymerisates lediglich dadurch begründet sein, daß es sich um ein Gemisch von sehr kurzen bis langen Ketten handelt, die beim Trocknen fraktioniert verdampfen, sodaß sich allmählich längere Ketten anreichern. Hieraus folgt andererseits wieder für Produkte mit konstanter Lösungsgeschwindigkeit, daß Polyoxymethylene vorliegen müssen, die weitgehend einheitliche Ketten besitzen. Wenn wir davon ausgehen, daß ein festes Polyoxymethylen-Molekül seine Zusammensetzung unverändert beibehält, daß es andererseits aber möglich ist, unveränderliche Polyoxymethylene verschiedener Molekülgröße zu erhalten (verschiedener Lösungsgeschwindigkeit), so muß diese Verschiedenheit in den Vorgängen, die bei der Entstehung der Polymeren eine Rolle spielen, ihren Grund haben. Nach Ansicht STAUDINGERS ist die Entstehung der Polyoxymethylene wenigstens in den höheren Gliedern als topochemische Reaktion aufzufassen, nach der sich Formaldehyd-Moleküle an das Ende von Polyoxymethylenketten, die in Kristalliten eingebaut sind, anlagern. Kristallwachstum soll hier mit Weiterpolymerisation Hand in Hand gehen. Trifft diese Ansicht zu, dann müßte insbesondere die Kettenlänge stark von der Zeit, zu der der Polymerisationsprozeß abgebrochen wurde, bestimmt werden. Wir konnten aber feststellen, daß der Polymerisationsgrad davon völlig unabhängig ist.

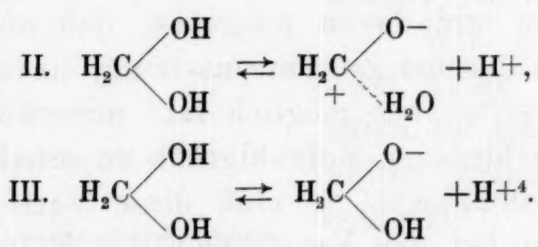
Verlegt man dagegen den Polymerisationsvorgang in die Lösung (wofür auch der analoge Depolymerisationsvorgang

[2] „Buch" 237 ff. Liebigs Ann. chem. 474, 145 ff. (1929).

spricht), so gewinnt man Erkenntnisse, welche die bisherigen Ergebnisse klären und die daraus gewonnenen Anschauungen stützen, und damit weiterhin ein Bild des Aufbaumechanismus der Polyoxymethylene geben, das überzeugt, und experimentell erhärtet werden kann.

Nach dieser Annahme muß die Reaktion ganz allgemein von Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden, die bisher schon an anderen Polymerisationsprozessen in Lösung studiert worden sind[3]. Es soll in diesen Ausführungen zunächst nur qualitativ der Verlauf der Polyoxymethylenbildung erörtert werden. Korrekterweise muß man hier von einer Polykondensation sprechen. Es verbinden sich mehrere gleiche Moleküle unter Abspaltung von Wasser. Zum Unterschied von reinen Polymerisationsreaktionen, bei denen der Keimbildungsprozeß sehr viel schneller als das Kettenwachstum verläuft, wird angenommen, daß bei Kondensationen beide Vorgänge ungefähr gleichschnell sind.

Nach der Hessschen Formulierung liegen in einer Formaldehyd-Lösung folgende Gleichgewichte vor:



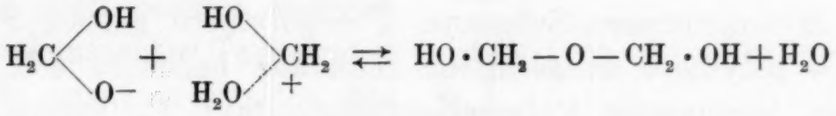
Man wird annehmen können, daß die Keimbildung an diesen drei Ionenarten erfolgt. Sie ist also insofern auch von dem p_H-Wert der Lösung abhängig, als die Bevorzugung einer der drei Ionenarten auch die Art der aktivierten Keime bestimmt.

Die Kettenwachstumsreaktion wird durch Schließung von C—O—C-Bindungen, einem Prozeß, der reversibel der Sprengung bei der Depolymerisation ist, realisiert. Da bei reversiblen Reaktionen durch Katalysatoren die Gleichgewichtslage nicht beeinflußt wird, so werden die Konstanten der Hin- und Rück-

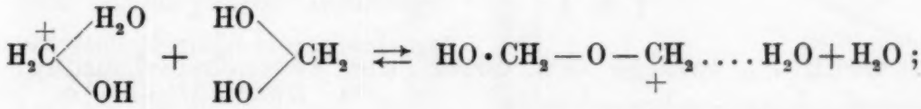
[3] Dostal und Mark, Z. physik. Chem. (B) **29** (1933) 299; Mark und Raff, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 271; Dostal und Raff, Z. physik. Chem. (B) **32** (1935) 117; G. Gee und K. Rideal, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 969; **32** (1936) 656; **32** (1936) 668.

[4] Wadano, Trogus und Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 174.

reaktion von der H'-Ionen-Konzentration in gleicher Weise abhängen. Der Einfluß der H-Ionen-Konzentration auf das Kettenwachstum wird demnach analog dem auf die Depolymerisation sein. Auf Grund der von HESS gefundenen Abhängigkeit wird man die größere Beschleunigung des Kettenwachstums von den OH-Ionen erwarten dürfen. Damit scheint nicht im Einklang zu stehen, daß die längsten Produkte von uns durch Katalyse mittels konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurden und daß sich bei Zusatz von 10 Gewichtsteilen Soda zu der Formaldehyd-Lösung weit kürzere Ketten bildeten, obwohl die gleiche Sodalösung Polyoxymethylen bedeutend rascher depolymerisiert, als die Schwefelsäure. Da aber die OH'-Ionen die Schließung der C—O—C-Bindungen ungefähr 10^7 mal so stark katalysieren, muß bei gleicher Geschwindigkeit der Kettenwachstumsreaktion die OH'-Ionenkonzentration des alkalisch gepufferten Ansatzes weit näher dem isoelektrischen Punkt liegen. Dort sind in gleicher Weise Substanz-Anionen und Kationen vorhanden. Die beiden Ionenarten können sich im einfachsten Fall zu dimeren Produkten zusammenlegen, die zunächst nach



nicht wieder aktivierte Ionen sind. Ist aber im anderen Fall eine Ionenart im Überschuß, dann entsteht beim Zusammenschluß ein aktiviertes Zwischenprodukt nach folgender Gleichung:



das sofort wieder weiterreagieren kann. Je näher man also dem isoelektrischen Punkt kommt, desto mehr wird sich das Gleichgewicht zu Gunsten der kürzeren Ketten verschieben.

Vielfach ungeklärt ist bei den Polymerisationsprozessen auch die Frage der Abbruchreaktion und ihr Verhältnis zum Kettenwachstum. Ohne vorläufig den Einfluß sterischer Faktoren hierauf zu berücksichtigen, ist anzunehmen, daß die Temperatur wesentlich bestimmend ist für das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen. AUERBACH und BARSCHALL[5] stellen bei höherer Temperatur eine Vergrößerung der Molekülzahl fest. Im Gegensatz hierzu stehen unsere Versuche, die mit steigender

[5] Arbb. kaiserl. Gesundheitsamt 22 (1905) 585.

Temperatur längere Ketten lieferten. AUERBACH und BARSCHALL betrachten nur das Gleichgewicht, das sich in Lösung einstellt. Ihm entspricht das Schema:

$$M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P. \tag{1}$$

Bekommt man für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{dP}{dt} = k_1[M] - k_2[P] = 0; \quad [M] = \frac{k_2}{k_1}[P],$$

so muß eine Vermehrung des monomeren Anteils durch Vergrößerung von k_2 zu erreichen sein. Da der Zerfall von polymeren Formaldehyd nach DELEPINE[6] unter Wärmeaufnahme erfolgt, muß das Verhältnis von $\frac{k_2}{k_1}$ bei höherer Temperatur größer werden. Unsere Versuche laufen jedoch auf folgendes Schema hinaus:

$$M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A \tag{2}$$

wobei M = monomere Substanz, P = polymere gelöste Substanz und A = polymere ausgefallene Substanz bedeuten soll. Greift man ein bestimmtes Polymerisationsprodukt P_n heraus, so ist zur Zeit t die Veränderung der Konzentration an P_n gegeben durch:

$$\left[\frac{dP}{dt}\right] = k_1[M] - k_2[P].$$

Erst, wenn P_n infolge des durch die Versuchsbedingungen gegebenen Verhältnisses von $\frac{k_1}{k_2}$ so groß wird, daß sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird, erscheint ein Bodenkörper an P_n, womit der Reaktionszyklus von (1) auf (2) erweitert wird. A wird dann von der jeweiligen Konzentration an P_n und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_3}{k_4}$ abhängen. Bei einer bestimmten Temperatur wird das Löslichkeitsprodukt von P_n nicht mehr erreicht werden. — Der Temperatureinfluß auf den ersten Teilvorgang wird aber geringer sein, als die Unterschiede der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Ketten und deren Temperaturabhängigkeit. (Die Summe der beiden Tem-

[6] C. R. Acad. Sci. Paris **124** (1897) 816, 1454, 1528; Bull. Soc. chim. France **17** (1897) 849.

peraturkoeffizienten von k_2 und k_4 ist in der I. Mitteilung bei höherer Temperatur sehr groß gefunden worden, was unter Umständen auch auf den Einfluß des Löslichkeitsproduktes schließen läßt, da k_2 in weitem Temperaturbereich einen konstanten Koeffizienten von 2·5 besitzt.) Liegen also für irgend ein P_x die Verhältnisse der Konstanten aller Teilvorgänge so, daß $\frac{dA}{dt}$ positiv bleibt, so wird überwiegend das Produkt P_x ausfallen. Daß dabei das Löslichkeitsprodukt und dessen Temperaturabhängigkeit eine Rolle spielt, ist aus den Versuchsergebnissen ersichtlich. Polymerisiert man z. B. bei 60° und filtriert nach drei Tagen unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln das ausgefällte Polyoxymethylen ab, so sind beim Abkühlen aus dem Filtrat kürzerkettige Polymere zu erhalten. Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Polymerisationstemperatur ist in Fig. 4 gezeigt. Vergleicht man diese mit der Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit, die in der I. Mitteilung untersucht worden ist, so ist es auffällig, daß man eine ähnliche aber selbstverständlich umgekehrt verlaufende Kurve erhält.

Es muß deshalb möglich sein, bei konstanter Temperatur ein Polymerisat zu erhalten, das annähernd ketteneinheitlich ist, und dessen Molekülgröße von der jeweiligen Versuchstemperatur und dem Katalysator abhängt. Eine weitergehende Begründung dieser Abhängigkeiten ist jedoch erst möglich, nachdem wir durch geeignete Versuchsbedingungen in der Lage sind, einen Einblick in die Zeitabhängigkeit der Polymerisation der Polyoxymethylene zu erhalten. Es ist uns auf Grund der im Versuchsteil beschriebenen Methoden tatsächlich gelungen, weitgehend ketteneinheitliche Produkte in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator zu erhalten.

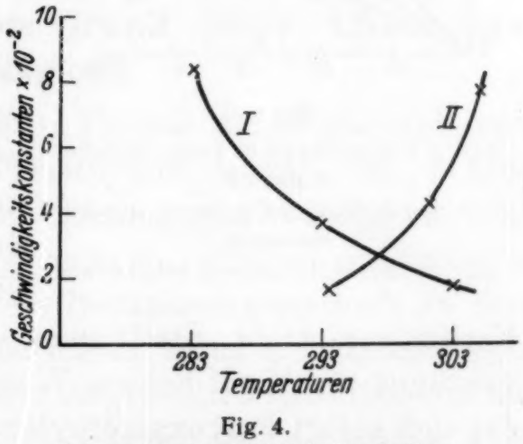


Fig. 4.
I. Temperatureinfluß beim Aufbau.
II. „ „ Abbau.

Versuche, die darüber hinaus bei verschiedener Konzentration, aber gleicher Temperatur und Katalysator angestellt wurden, lassen die Abhängigkeit des Polymerisationsprozesses von der jeweiligen Konzentration der Ausgangslösung erkennen. Die Kettenlänge der ausgefällten Polyoxymethylene nimmt mit

wachsender Konzentration der Ausgangslösung ab. Es war auffallend, daß bei Lösungen, die das der jeweiligen Konzentration entsprechende Gleichgewicht noch nicht besaßen, die Verhältnisse gerade umgekehrt waren. Die Erklärung dieser Vorgänge paßt in die Überlegungen und bestätigt die Ansichten AUERBACHs und BARSCHALLs über den Zustand konzentrierter Formaldehyd-Lösungen.

Dieselben Autoren haben in eingehender Weise die Verteilung des Formaldehyd-Gehaltes in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen auf monomere und polymere Moleküle dargelegt. Die Verhältnisse sind bis zu einer Konzentration von 40% aus Fig. 5 ersichtlich.

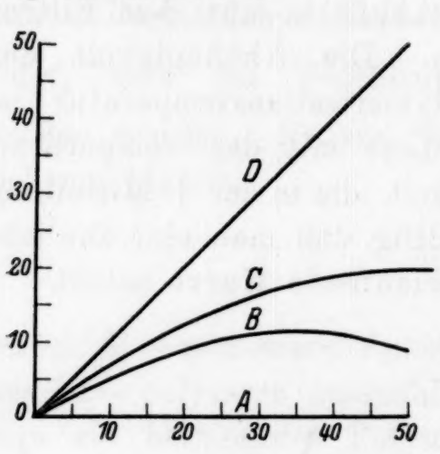


Fig. 5.
AB g Formaldehyd in Form einfacher Moleküle,
BD g Formaldehyd in Form trimerer Moleküle,
AC g Anzahl Moleküle in 100 g Lösung.

Es ergibt sich, daß bis zu einer Konzentration von 10% praktisch nur monomerer Formaldehyd vorliegt. Bis zu 30% wächst die Zahl der Monomeren und Polymeren gleichmäßig an. Darüber hinaus ist eine Abnahme der Monomeren und weitere Zunahme der Polymeren festzustellen. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen über 40% sind quantitativ noch nicht erforscht. Es ist aber rein qualitativ schon nachweisbar, daß hier mit steigender Konzentration der Lösung sich das Gleichgewicht zu Gunsten längerer Ketten verschiebt. Stellt man sich z. B. eine 60%ige Lösung her, verdünnt stark mit heißem Wasser und kühlt schnell ab, so scheidet sich sofort Polyoxymethylen aus. Läßt man dagegen die verdünnte Lösung bei höherer Temperatur eine Zeit lang stehen, und kühlt dann erst ab, so bleibt die Lösung vollkommen klar. Man wird sich also den Verlauf der Kurven in Fig. 5 so fortgesetzt denken können, daß einer Abnahme von monomeren Molekülen ein weiteres Ansteigen der Polymeren gegenübersteht.

Betrachtet man die Keimbildungs- und Kettenwachstumsreaktion unter den beschriebenen Verhältnissen, so ist ersichtlich, daß bei einem Vorhandensein von nur Monomerem oder Monomerem und Polymerem in gleichem Verhältnis, die Konzentration keinen oder nur geringen Einfluß besitzt. Es ist in keinem Falle eine der beiden Teilreaktionen bevorzugt. Ver-

größert man die Konzentration der Ausgangslösung und damit die Zahl und die Größe der polymeren Moleküle im Gegensatz zu den monomeren, dann könnte sich eine Bevorzugung der Kettenwachstumsreaktion dadurch ergeben, daß bei gleicher Anzahl von Zusammenstößen die an und für sich schon größeren Moleküle zu längeren Ketten zusammentreten. Mit steigender Molekülgröße aber wird infolge sterischer Hinderung der Möglichkeit der Zusammenstöße bei der Kettenwachstumsreaktion verringert, ein Faktor, der den ersten Einfluß anscheinend überwiegen muß. Es werden also mit steigender Konzentration kürzere Ketten entstehen. Der Unterschied in der Kettenlänge ist, wie später gezeigt wird, bei Polymerisaten aus einer 25 und 30%igen Lösung sehr gering, zwischen 45 und 50% bereits sehr stark.

Bei nicht eingestelltem Gleichgewicht wird der sterische Faktor auch bei der verdünnteren Lösung, die die Verteilung der Molekülgrößen im selben Verhältnis besitzt in gleicher Weise in Erscheinung treten. Es müssen aus diesem Grunde bei konzentrierteren Lösungen die längeren Ketten ausfallen. Diese Ansicht ist im Versuchsteil experimentell bestätigt.

III. Die Unterscheidung von Polyoxymethylenen verschiedener Kettenlänge auf Grund ihrer Lösungsgeschwindigkeit.

Ist nach der hier aufgezeigten Theorie die Möglichkeit vorhanden, ketteneinheitliche Polyoxymethylene darzustellen, so muß andererseits die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit eine Gewähr für die Unterscheidung der so erhaltenen Produkte bieten. Über die Berechtigung, diese Bestimmungsmethode in dem angegebenen Sinn zu verwerten, berichten schon grundsätzlich die III. und IV. Mitteilung[7]. Bei dem dort aufgestellten Reaktionsschema $A \xrightarrow{k_1} Z \xrightarrow{k_2} B$ wird die Teilreaktion $A \xrightarrow{k_2} Z$, die ein reiner Auflösungsvorgang ist, von der tatsächlichen „Löslichkeit" der jeweils vorhandenen Ketten abhängen. Man kann als sicher annehmen, daß mit steigender Molekülgröße diese Löslichkeit abnimmt und außerdem die rein mechanischen Angriffspunkte an den Polyoxymethylenkristallen geringer werden. Aus diesem Grunde wird die Zahl der zur Zeit t gelösten noch nicht zerfallenen Ketten kleiner werden, und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit $Z \xrightarrow{k_2} B$ infolge geringerer jeweiliger Konzentration abnehmen.

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 665; **70** (1937) 967.

Der Gesamtablauf $A \xrightarrow{k_m} B$ wird also mit steigender Kettenlänge durch eine kleinere Geschwindigkeitskonstante k_m bestimmt werden. Es steht somit eine Methode zur Verfügung, durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten Polyoxymethylene verschiedener Molekülgröße zu charakterisieren. Diese Methode ist auch dann noch in vollem Umfange brauchbar, wenn die Unterscheidung verschiedener Produkte mittels der Endgruppenbestimmung nicht mehr zum Ziele führt. Bei den Polyoxymethylenen von einem bestimmten Polymerisationsgrad ab ist das Verhältnis Formaldehyd : Wasser so gering, daß eine einwandfreie Unterscheidung verschiedener Molekülgrößen in diesem Bereich nicht mehr möglich ist. Die Grenzen und die Genauigkeit dieser Bestimmungsart im Vergleich zu der Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit sind aus folgenden Betrachtungen ersichtlich.

Tabelle 2.

	Formaldehydgehalt	Kettengliedzahl	Lösungsgeschwindigkeitskonstante
1	98·4	37	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$
2	98·8	50	$9{\cdot}03 \cdot 10^{-2}$
3	99·1	68	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$
4	99·5	120	$5{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$

Die Fehlergrenze der Romijnschen Formaldehydbestimmung beträgt günstigenfalls $\pm 0{\cdot}1\,\%$ [8]. Messung 1 kann dann zwischen 98·3 und 98·5 % schwanken, was einem Kettenunterschied von 4 Gliedern entspricht (35—39). Bei Messung 2 beträgt die Differenz bereits 8 Glieder (46—54). Der mittlere Unterschied in der Kettengliedzahl zwischen beiden Messungen ist 13. Bezogen auf die Kettengliedzahl hat Messung 1 eine Fehlergrenze von $\pm 15{\cdot}4\,\%$, Messung 2 $\pm 30{\cdot}8\,\%$. Im ungünstigsten Fall addieren sich die Fehler zu 46·2 %. Noch schlechter ist das Verhältnis zwischen den Messungen 3 und 4. Der mittlere Kettenunterschied beträgt hier 52 Glieder. Der Fehler der Messung 3 ist $\pm 13{\cdot}5\,\%$ (± 7 Glieder) bei Messung 4 $\pm 38{\cdot}4\,\%$ (± 20 Glieder). Im ungünstigsten Fall bekommt man einen Gesamtfehler von 51·9 %.

Die Lösungsgeschwindigkeits-Konstante eines Polyoxymethylens mit dem Formaldehydgehalt 99·1 % (Messung 3) wurde mit $k_3 = 1{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$ bestimmt ($T = 30°$, $p_H = 7{\cdot}1$). Ein Polyoxymethylen mit 99·5 % Formaldehyd-Gehalt (Messung 4) löste sich mit der Konstante $k_4 = 5{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$. Auf ein Konstantenintervall

[8] R. Signer, Helv. chim. Acta **13** (1930) 43.

von $101{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ mit einer Fehlermöglichkeit von $\pm 10{\cdot}2\,\%$ (durch Addition beider Fehlerquellen bei Konstante 3 und 4 kommt eine Kettenlänge von 52 Gliedern. Die Genauigkeit der Messung liegt demnach bei $\pm 5{\cdot}2$ Gliedern, bei der Methode der Endgruppenbestimmung bei ± 27 Gliedern.

Trägt man auf der Abszisse die Kettenlänge und auf der Ordinate 1. den Prozentgehalt an Formaldehyd 2. die Geschwindigkeitskonstanten so auf, daß der kleinste Maßstab diejenige Größenordnung wiedergibt, die bei beiden Methoden gerade die Fehlergrenze ausmacht, so bekommt man das Bild in Fig. 6.

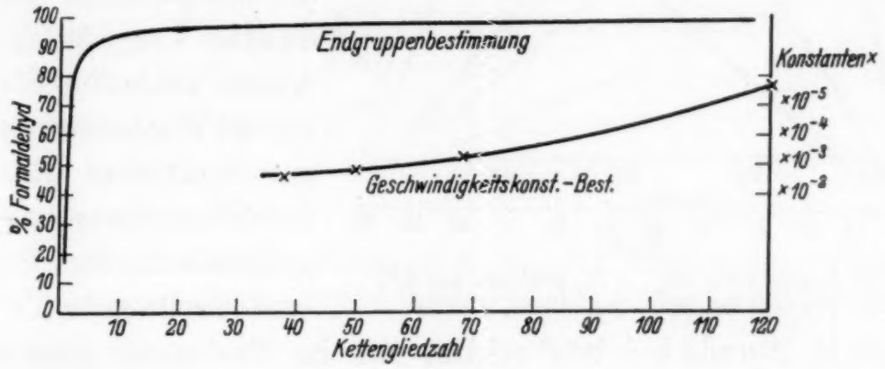


Fig. 6.

Man sieht, daß bei der Methode der Endgruppenbestimmung mit steigender Kettengliedzahl die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Molekülen verschiedener Größe schnell abnimmt und bereits bei einer Kettengliedzahl von 40 praktisch versagt. Andererseits sind aber Polyoxymethylene von viel höherem Molekulargewicht auf Grund ihrer Lösungsgeschwindigkeit noch eindeutig als verschiedene Produkte erkennbar. Ein weiterer Nachteil der erwähnten Methode besteht darin, daß man nicht weiß, inwieweit die bestimmte Wassermenge tatsächlich chemisch gebunden oder nur adsorbiert ist. In vielen Fällen (Tabelle 1) änderte sich der Wassergehalt, ohne daß eine Verschiebung der Lösungsgeschwindigkeit festzustellen war.

IV. Herstellung von ketteneinheitlichen Polyoxymethylenen.

Wir gingen zunächst von einer $31{\cdot}3\,\%$igen Formaldehyd-Lösung aus, die zur Einstellung des Gleichgewichtes 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Die Herstellung der Lösung erfolgte in der Weise, daß der unter den oben beschriebenen Bedingungen gereinigte Paraformaldehyd in gut ausgedämpften Jenaer Kolben mit doppelt destilliertem Wasser am

Rückfluß gekocht und gelöst wurde. Die trübe Lösung wurde durch ein dichtes Jenaer Glasfilter klar filtriert und in einem ausgedämpften Jenaer Schliffkolben aufbewahrt. Wir gaben zu einer genau pipettierten Menge dieser Lösung im Thermostaten bei 30° 10% analysenreine Soda und hielten die Temperatur im weiteren Verlauf des Polymerisationsprozesses auf ±0·1° konstant. Nachdem die Hauptmenge des Produktes ausgefallen war, wurde schnell abfiltriert, scharf abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers durchgewaschen. Das Produkt wurde sodann im Trockenschrank ½ Stunde bei 100° erhitzt und im Exsiccator über Chlorcalcium vollkommen durchgetrocknet. Lösungsgeschwindigkeit: Kurve III in Fig. 7. Die Lösungsgeschwindigkeit veränderte sich trotz einstündigem Trocknen bei 100° nicht. Sie blieb auch dann vollkommen gleich, nachdem sich durch längeres Trocknen bei 100° über die Hälfte des gewonnenen Produktes verflüchtigt hatte.

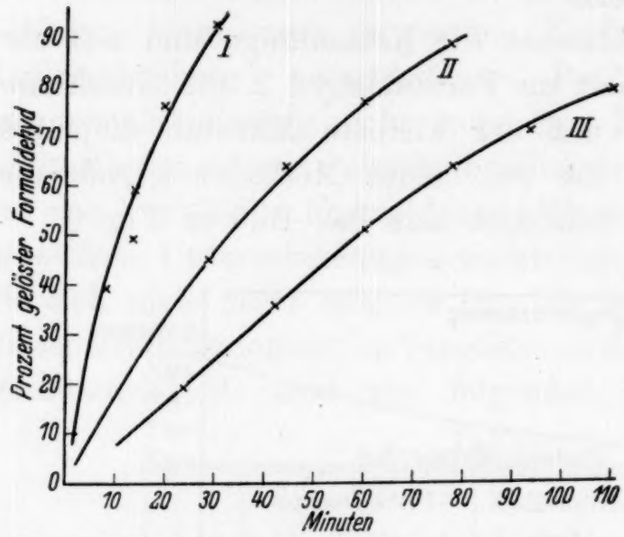


Fig. 7. *I.* Produkt bei 10°. — *II.* Produkt bei 20°. — *III.* Produkt bei 30°. — $p_H = 1{\cdot}53$, $T = 30°$.

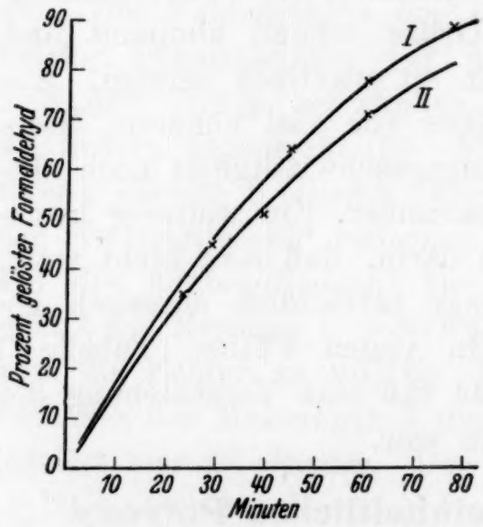


Fig. 8.
I. Produkt aus 25·3%iger Lösung.
II. „ „ 31·3% „ „
$T = 1{\cdot}53$, $p_H = 30°$.

1. Einfluß der Temperatur.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Temperatur auf den Polymerisationsgrad wurden von der gleichen Lösung und unter sonst gleichen Bedingungen bei 10 und 20° zwei weitere Polymerisationsversuche angesetzt, die ausgefällten und gut ausgewaschenen Polyoxymethylene in der oben beschriebenen Weise getrocknet. Die Lösungsgeschwindigkeit zeigen die Kurven I und II in Fig. 7. Auch hier ließ sich eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit durch Trocknen nicht feststellen.

2. Einfluß verschiedener Konzentration.

Um den Einfluß der Konzentration zu kennzeichnen, gingen wir nunmehr von einer 25·3 % igen Lösung aus. Die Polymerisation erfolgte nach Einstellung des Gleichgewichtes unter den oben beschriebenen Bedingungen bei 20°. Die Lösungsgeschwindigkeit des so erhaltenen Polyoxymethylens zeigt Kurve I in Fig. 8. Kurve I ist die Vergleichskurve des Polymerisates, das bei gleicher Temperatur aus der 31·3 % igen Formaldehyd-Lösung erhalten wurde (Fig. 7).

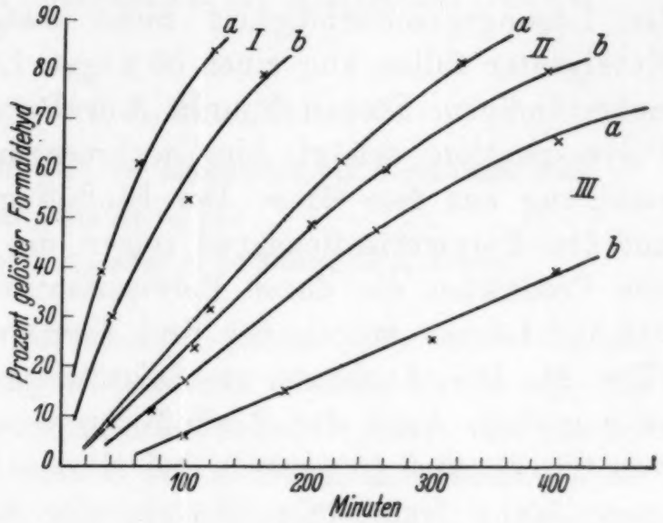


Fig. 9.
I. Katalysator Na_2CO_3. — *II.* Katalysator HCl. — *III.* Katalysator H_2SO_4. — *a* 47%, *b* 55%. — $p_H = 1{\cdot}53$, $T = 30°$.

3. Einfluß verschiedener Katalysatoren.

Als Katalysatoren der Polymerisation des Formaldehyd wurden untersucht: Natriumcarbonat, Schwefelsäure und Salzsäure. Die zum Vergleich der drei Katalysatoren günstigsten Versuchsbedingungen wurden nach längeren Versuchen bei einer Konzentration der Formaldehyd-Lösung von 55 % und einer Temperatur von 50° gefunden. Die Herstellung der Lösung erfolgte unter den üblichen Bedingungen. Wir versuchten, die dieser Konzentration entsprechende Gleichgewichtslage durch einstündiges Kochen am Rückfluß zu erhalten. Unmittelbar vor Beginn der Polymerisation wurde der Lösung eine bestimmte Menge entnommen und bei konstanter Temperatur von 50° jeweils mit 10 % Natriumcarbonat, 10 % Schwefelsäure und 10 % Salzsäure ver-

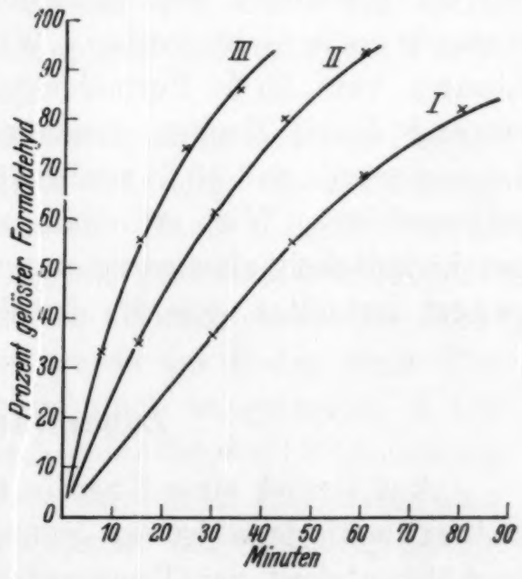


Fig. 10.
I. Produkt bei 60°. — *II.* Produkt bei 50°. — *III.* Produkt bei 40°. — $p_H = 1{\cdot}53$, $T = 30°$.

setzt. Die Weiterpolymerisation erfolgte im Thermostaten bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{\cdot}1^{\circ}$. Die Lösungsgeschwindigkeit der ausgefällten Produkte zeigen die Kurven I—III in Fig. 9. Trotz schärfsten Trocknens konnte auch hier eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden. (Ohne Katalysator fallen aus einer 55%igen Lösung bei 50° erst nach mehrstündigem Stehen Spuren von Polyoxymethylen aus). Die Polymerisation erfolgt hier wahrscheinlich durch die Verunreinigung aus dem Glas. Der Einfluß geringerer Konzentration auf den Polymerisationsgrad zeigen die Lösungsgeschwindigkeit von Produkten, die durch Polymerisation einer 47%igen Formaldehyd-Lösung mittels der drei Katalysatoren erhalten wurden (Fig. 9). Die Ausbeute an Salzsäureprodukt war hier bereits sehr gering. Auch der Einfluß der verschiedenen Temperaturen von 60, 50 und 40° wurde bei dieser Konzentration der Ausgangslösung festgestellt (Katalysator Schwefelsäure) (Fig. 10).

Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Konzentration und Temperatur entspricht vollkommen den Ergebnissen, die bei den Untersuchungen am Anfang dieses Abschnittes erhalten wurden.

Übereinstimmend mit unserer Theorie über den Aufbau mechanismus der Polyoxymethylene sind auch die Ergebnisse, die wir bei der Polymerisation von Lösungen erhielten, in denen der der jeweiligen Konzentration entsprechende Gleichgewichtszustand noch nicht vorlag. Wir polymerisierten zunächst eine Lösung von 55% Formaldehyd-Gehalt, deren Gleichgewichtszustand durch Kochen annähernd hergestellt war. Die gleiche Lösung wurde auf 45% verdünnt und unmittelbar darauf weiterpolymerisiert. Wir erhielten zwei Produkte, deren Lösungsgeschwindigkeit sich zwar unterschieden, aber gerade entgegengesetzt verhielten, wie die der oben erhaltenen Polyoxymethylene.

Zusammenfassung.

Auf Grund einer Theorie über den Aufbaumechanismus der Polyoxymethylene ist es gelungen, ketteneinheitliche Produkte in Abhängigkeit von Temperatur, Katalysator und Konzentration darzustellen.

Die Unterscheidung der verschiedenen Produkte kann durch die Bestimmung ihrer Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten erfolgen.

Hell fluorescierendes Zinkoxyd durch teilweise Zersetzung von basischem Zinkcarbonat

E. Beutel und A. Kutzelnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 4. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 4. 1937)

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir darauf hingewiesen, daß *Zinkverbindungen* (Acetat, Oxalat, Carbonat), die man durch kurzes Erhitzen nur *teilweise zersetzt,* viel *heller fluorescieren,* als das durch mehrstündiges Erhitzen der Ausgangsverbindung in der üblichen Weise gewonnene Zinkoxyd. Diese bemerkenswerte Erscheinung haben wir nun näher untersucht, wobei wir uns zunächst auf das *basische Zinkcarbonat* („Zinkcarbonat", Kahlbaum) beschränkten.

Die Ausgangsverbindung wurde bei festgehaltener Temperatur verschieden lange erhitzt, worauf die jeweiligen *Gewichtsverluste* ermittelt und die *Fluorescenzkennzahlen* mit Hilfe des Pulfrich-Photometers bestimmt wurden. Wir bedienten uns dabei des als K_1 bezeichneten (roten) Filters von Zeiss und einer Uranglasscheibe. Diese Meßanordnung gibt nur relative Werte; nur auf solche kam es uns aber an.

Der *Verlauf der thermischen Zersetzung* eines lockeren Pulvers ist von den *Versuchsbedingungen* stark abhängig, die daher möglichst genau festgelegt werden mußten. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgender Vorgang als praktisch befriedigend: 1. Für jeden Versuch wurde stets ein Gramm basisches Zinkcarbonat verwendet. 2. Das Pulver wurde am Boden einer Platinschale (Durchmesser 60, Höhe 25 *mm*) flach ausgebreitet. 3. Die Erhitzung erfolgte in einem elektrischen Muffelofen (Widerstandsheizung durch Silitstäbe). 4. Die Proben wurden im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. 5. Während der Wägung ist die Platinschale zu bedecken, da sich zeigte, daß namentlich die kurz erhitzten, unbedeckten Proben während des Wägens schwerer wurden.

[1] E. Beutel und A. Kutzelnigg, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 447; Mh. Chem. **61** (1932) 79.

Die *Abhängigkeit der Fluorescenzhelligkeit von der Erhitzungsdauer* bei 300° ist in der Figur 1 dargestellt. Das basische Zinkcarbonat fluoresciert veil. Schon nach 45 Sekunden währendem Erhitzen ist die Fluorescenz in „gelbgrau" umgeschlagen, nach einer Minute ist sie hellkreß geworden, womit gleichzeitig die größte Helligkeit erreicht wird. Nach 90 Sekunden ist sie schon viel schwächer kreß[2], nach 10 Minuten nur mehr kaum wahrnehmbar dunkelocker und praktisch konstant. Dadurch erklärt es sich auch, daß man *das durch Zersetzung des Zinkcarbonates gebildete Oxyd bisher als „luminescenztot" bezeichnet* hat (vgl. z. B. A. Schleede, M. Richter und W. Schmidt[3]: „Die thermische Zersetzung bei 360° führt zu Zinkoxyden, die keinerlei Fluorescenzfähigkeit zeigen").

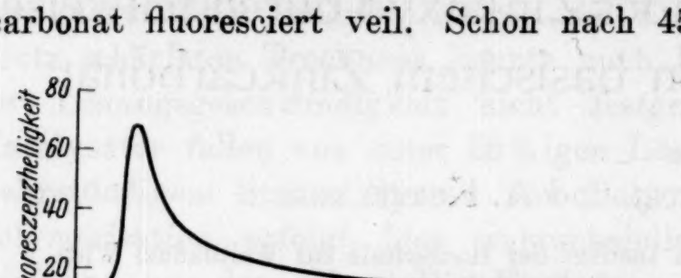


Fig. 1.

Durch *Kühlen mit flüssiger Luft* werden aber auch viel länger erhitzte Präparate noch fluorescenzfähig, worauf in einer früheren Mitteilung bereits hingewiesen wurde[4,5]. Wir haben die *Fluorescenzhelligkeit* einer Reihe von Präparaten bei tiefer Temperatur nun auch *gemessen*. Zur Aufnahme der Präparate diente uns ein doppelwandiges Glasnäpfchen, dessen Mantel durch einen trichterförmigen Ansatz mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Um ein Festfrieren auf dem

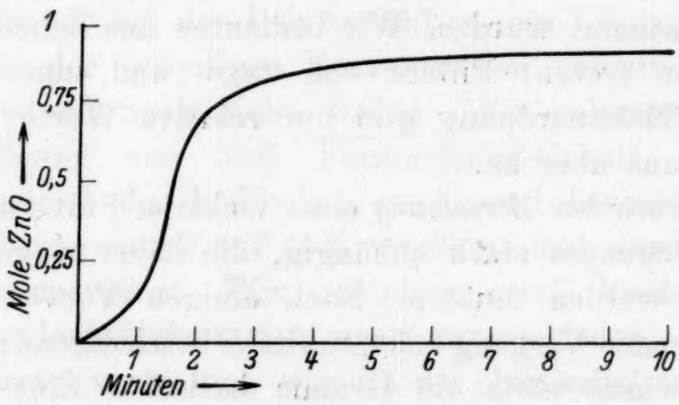


Fig. 2.

[2] Die Fluorescenzfarbe mancher Präparate erinnert an die Farbe von Kakaopulver (Farbzeichen nach Ostwald: 4 *ne*, 4 *pg*, 4 *ng*).

[3] A. Schleede, M. Richter und W. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 81.

[4] A. Kutzelnigg, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 728; Mh. Chem. 64 (1934) 74.

[5] A. Kutzelnigg, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 251.

Blechgestell zu verhindern, war die Unterseite des Gefäßes isoliert[6]. Da die Pulveroberfläche sich sehr rasch erwärmt, fallen die Meßwerte sicher etwas zu niedrig aus. Trotzdem ist die starke *Steigerung der Luminescenz,* namentlich auch bei den weitgehend zersetzten Präparaten sehr deutlich zu erkennen (Figur 3; anderer Maßstab als in Figur 1). Das Maximum liegt an der gleichen Stelle.

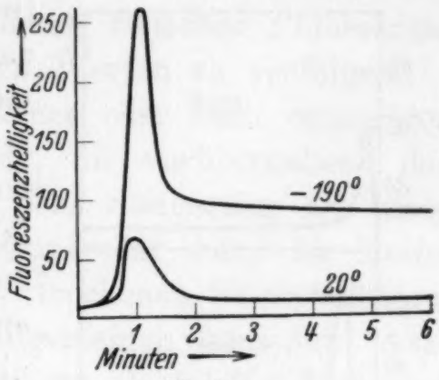


Fig. 3.

Die in Figur 2 dargestellte *Gewichtsverlustkurve* für 300° weist einen *Wendepunkt* auf, der einem Höchstwert der Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht. Dieser wird nach 90 Sekunden erreicht, bis zu welchem Zeitpunkt 0·41 Mol Zinkoxyd gebildet wurden. Gegen den Höchstwert der Fluorescenzhelligkeit nach 60 Sekunden und bei 0·15 Mol ZnO ist er merklich verschoben.

In Figur 4 sind die *Fluorescenzkurven* für verschiedene Erhitzungstemperaturen zusammengestellt. Auf die Wiedergabe der entsprechenden Gewichtsverlustkurven haben wir verzichtet. Doch sind die Koordinaten der größten Zersetzungsgeschwindigkeit in Tabelle 1 verzeichnet und den Koordinaten der größten Fluorescenzhelligkeit gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Temperatur	Höchstwert der Fluorescenzhelligkeit		Größte Zersetzungsgeschwindigkeit	
	Sekunden	Mol ZnO	Sekunden	Mol ZnO
250°	120	0·11	165	0·24
300°	60	0·15	90	0·41
350°	35	0·09	45	0·24
400°	20	0·09	30	0·24
500°	10	0·11	20	0·26

Man entnimmt dieser Tabelle, daß unabhängig von der Erhitzungstemperatur die größte Helligkeit erreicht ist, wenn 0·11 Mol, die größte Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn 0·27 Mol (Mittelwerte) Zinkoxyd gebildet sind. Die Fluorescenzhelligkeit selbst scheint dagegen von der Zersetzungstemperatur abhängig zu sein; sie ist bei 500° geringer als bei 300°.

[6] Hersteller: E. Zahradnik, Wien.

G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann[7] fanden schon früher bei der Untersuchung der Zersetzung des Zinkcarbonates (in diesem Falle handelte es sich um das Mineral Smithonit, also das normale Carbonat) ein Minimum der Zersetzungsgeschwindigkeit, das erreicht wurde, wenn 20% des Bodenkörpers zerfallen waren, was wieder einem Maximum der Phasengrenzflächen $ZnCO_3/ZnO$ entsprach. Überträgt man dieses Ergebnis auf unseren Fall, so bedeutet das, daß *die Fluorescenzhelligkeit den größten Wert erreicht, bevor die Phasengrenzflächen den Höchstwert erreichen,* oder bevor noch die Oberfläche der Carbonatteilchen vollkommen in Oxyd umgewandelt ist.

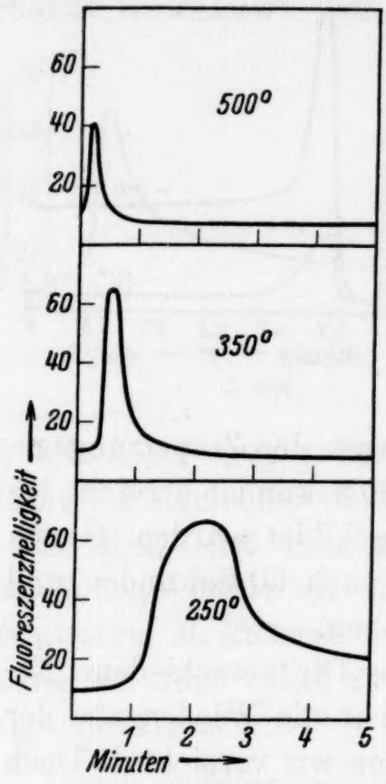


Fig. 4.

Der *Endwert der Fluorescenzhelligkeit* (als solchen kann man den nach einer Stunde erreichten Wert ansehen), nimmt von 250 bis 500° ständig ab, was besonders deutlich wird, wenn man die Tieftemperaturfluorescenz betrachtet. Wir erhielten für einstündig erhitzte Präparate folgende Werte:

Tabelle 2.

Temperatur	Fluorescenz bei −190°	Gewichtsverlust in %	Zusammensetzung in Molen ZnO
300°		25·17	0·946
400°	50	26·2	0·984
500°	39	26·4	0·992
600°	23	26·53	0·997
700°	25	26·62	1·0

Man kann wohl annehmen, daß die Zersetzung des basischen Zinkcarbonates bei 700° vollständig ist. Zwar nimmt der Gewichtsverlust bei höherer Temperatur weiter zu, doch beruht dies auf der beginnenden Verflüchtigung des Zinkoxydes[1]. Bevor noch die letzten Reste von Kohlendioxyd und Wasser ausgetrieben sind, geht ein anderer Vorgang vor sich, der zu einer Steigerung

[7] G. F. Hüttig, A. Meller und F. Lehmann, Z. physik. Chem. (B) 19 (1932) 1.

der Fluorescenz führt (vgl. auch [5]). Eine solche war auch schon nach 24stündigem Erhitzen auf 500—550° zu beobachten. Daher ist es nicht möglich, den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Zusammensetzung bis zu extremen Werten zu verfolgen.

Beim *Lagern der Präparate* in offenen oder auch verkorkten Gläsern gehen Veränderungen vor sich, die vorübergehend das Fluorescenzvermögen stark erhöhen. Die Steigerung ist umso größer, je niedriger die Zersetzungstemperatur war. Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und im trockenen Stickstoffstrom bleibt die Fluorescenzfähigkeit im allgemeinen konstant. Ausgenommen sind jene Präparate, die weniger als 0·1 Mol Zinkoxyd enthalten (links vom Maximum). Bei ihnen erfolgt selbst im Hochvakuum eine, wenn auch sehr langsame Abnahme der Fluorescenzhelligkeit. (Versuche im Stickstoffstrom, der durch gesättigte Kochsalzlösung und 20%ige Schwefelsäure mit Wasser beladen wurde; 75 und 87% relative Feuchtigkeit, sowie Lagerung im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und über Wasser. Näheres über diese Änderungen des Fluorescenzvermögens und ihre Ursachen wird später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

1. Bei der thermischen Zersetzung des basischen Zinkcarbonates beobachtet man ein Maximum der Fluorescenzhelligkeit, wenn die Erhitzungsdauer so bemessen wird, daß der Bodenkörper etwa 0·11 Mol freies Zinkoxyd enthält.

2. Die nach HÜTTIG einem Maximum der Phasengrenzflächen entsprechende maximale Zersetzungsgeschwindigkeit tritt erst bei 0·27 Mol Zinkoxyd auf.

3. Durch Lagern der Präparate an der Luft wird ihr Fluorescenzvermögen unter Umständen vorübergehend stark erhöht, und zwar umsomehr, je niedriger die Zersetzungstemperatur war.

Der Vorstand des Technologischen Institutes ist der Akademie der Wissenschaften für eine Subvention zu Dank verbunden.

Über die Viskosität kupferammoniakalischer Lösungen von Cellulose

Von

H. Lachs und A. I. Grosman

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der freien Universität Polens in Warschau

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. 4. 1937; vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Zwischen der spezifischen Viskosität[1] und Konzentration hochmolekularer Stoffe besteht bekanntlich keine Proportionalität, ausgenommen bei kleinsten Konzentrationen. Dieser Tatbestand wird gewöhnlich durch Solvatation bzw. Immobilisierung des Lösungsmittels erklärt.

Auf Grund rein hydrodynamischer Betrachtungen stellt E. Guth[2] die Beziehung zwischen der spezifischen Viskosität und der Konzentration der Lösungen quantitativ durch die folgende Gleichung dar:

$$\eta_{sp} = af^2c + a^2f^4c^2 + \ldots \tag{1}$$

In einer sehr interessanten Abhandlung haben Kratky und Saito[3] zuerst diese Formel einer experimentellen Prüfung unterzogen. Sie untersuchten die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration in Kupferoxydammoniaklösungen für Cellulosen von verschiedenem Abbaugrad und erhielten für die reduzierte Viskosität[4] die empirische Formel:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc \tag{2}$$

Die hydrodynamische Interpretierung der Koeffizienten A und B wird durch Vergleich dieser Gleichung mit der Guthschen Gleichung bewerkstelligt, welcher die Verfasser die folgende Form geben:

$$\eta_{sp} = 1/30\left(\frac{l}{d}\right)^2 c_v + K\left(\frac{l}{d}\right)^4 c_v^2. \tag{3}$$

---

[1] $\eta_{sp} = \eta_r - 1$.

[2] E. Guth, Kolloid-Z. **74** (1936) 147.

[3] O. Kratky und G. Saito, Cellulosechem. **16** (1935) 85; **17** (1936) 23.

[4] Unter „reduzierter Viskosität" wird das Verhältnis $\frac{\eta_{sp}}{c}$ verstanden.

Hierin ist K eine etwa 10^{-3} gleiche Konstante, l/d bezeichnet das Achsenverhältnis der Ellipsoide, d. h. das Verhältnis der Länge zum Durchmesser derselben; c_v ist die Volumkonzentration der Lösung und ist $\frac{bc}{1{\cdot}6}$ gleich, wenn c die Konzentration in Gramm pro Kubikzentimeter, b den Koeffizienten bezeichnet, der die Volumvergrößerung der gelösten Moleküle infolge Hydratation des Anions — des Komplexes $C_6H_{10}O_5Cu$ — berücksichtigen soll, und für das spezifische Gewicht der Cellulose der Wert 1·6 angenommen wird.

Durch Vergleich der Koeffizienten der Gleichungen (2) und (3) berechnen die Verfasser den Wert des Achsenverhältnisses und der Konstante K:

$$\frac{l}{d} = \frac{6{\cdot}93}{\sqrt{b}}\sqrt{A} \ldots (4); \quad K = \frac{B}{900\,A^2} \ldots (5)$$

Die von KRATKY und SAITO auf Grund ihrer Messungen berechneten Werte von K entsprechen tatsächlich mit großer Annäherung den Forderungen der Theorie. Die berechneten Achsenverhältnisse sind im allgemeinen desto niedriger, je mehr die untersuchten Produkte abgebaut sind, was ebenfalls mit der Theorie im Einklang steht. In einigen Fällen bestehen jedoch auffällige Abweichungen. Die erhaltenen Achsenverhältnisse verändern sich nämlich nicht immer parallel zur Viskosität, von welcher sie abhängig sind; manchmal sind die Achsenverhältnisse für Proben, welche in gleichen Konzentrationen verschiedene Viskositäten aufweisen, einander gleich, bzw. ergibt sich für eine Probe von niedrigerer Viskosität ein höheres Achsenverhältnis. Die Alkalicellulose wurde zwecks Reifung bei verschiedenen Temperaturen stehen gelassen; manchmal ist, wie sich aus den von den Verfassern angeführten Zahlen ergibt, das Achsenverhältnis für Cellulose, deren Reifungsprozeß bei einer niedrigeren Temperatur stattfand, niedriger, als dasjenige für Cellulose, die bei höherer Temperatur reifte.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel vorgenommen, die genannten Abweichungen aufzuklären zu versuchen, das Versuchsmaterial im Zusammenhang mit der hydrodynamischen Theorie von GUTH zu erweitern, sowie festzustellen, inwieweit es möglich ist, auf Grund von unter Einhaltung möglichst günstiger Versuchsbedingungen ausgeführten Viskositätsmessungen für Cellulosen von verschiedenem Abbaugrad Achsenverhältnisse zu erhalten, welche mit sinkender Viskosität regelmäßig abnehmen

würden. Für die Versuche wurden der nativen Cellulose näher stehende Präparate benutzt. Wir bemühten uns, möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, indem wir die Versuchsbedingungen derartig gewählt haben, daß die Viskosität während der Messungen konstant blieb.

Experimenteller Teil.

Methodik und Ausgangsstoffe.

a) Viskosimeter.

Die Viskosität wurde in einem Kapillarviskosimeter bestimmt, welches nach HESS[5] Messungen in einer Stickstoffatmosphäre angepaßt wurde. Der Flüssigkeitsbehälter bestand aus einem Probierrohr von 5 *cm* Durchmesser. Der obere Teil des Apparates (die Röhren mit Hähnen zum Durchlassen von Stickstoff) war mit der Kapillare des Viskosimeters und dem Behälter durch Schliffe verbunden. Die Länge der Kapillare (L) betrug 11·9 *cm*, der Halbmesser derselben (r) 0·0427 *cm*, das Volumen der Viskosimeterkugel (v) 9·943 cm^3, der mittlere hydrostatische Druck während der Messung (P) 19·63 *cm* d. g., worin d das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, g die Erdbeschleunigungskonstante bezeichnet.

Die Durchflußzeit von Wasser betrug 49·7 sek. bei 20° C. Die Messungen wurden in einem Thermostat ausgeführt, in welchem die Temperatur bis auf $\pm 0{\cdot}02°$ konstant blieb.

Zwecks Kontrolle des Viskosimeters wurde die Viskosität von Wasser und 99·5%igem Äthylalkohol bestimmt. Die Viskositäten wurden nach der HAGENBACH-COUETTEschen[6] Formel berechnet:

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 Q L} - \frac{m Q \varrho}{8 \pi L}; \quad Q = \frac{v}{t}$$

worin m eine Konstante vom Wert 1·12 (nach BOUSSINESQ) ist, t die Durchflußzeit in Sekunden bezeichnet. Für die Viskosität von Wasser wurde der Wert 0·0098, von Alkohol —0·0121 (in Poise) gefunden; nach Angaben in der Literatur betragen diese Werte 0·0100 für Wasser[7] und 0·01192[8] bzw. 0·0121[9] für Alkohol. Die Übereinstimmung muß als vollkommen befriedigend angesehen werden.

---

[5] K. HESS, Die Chemie der Cellulose, Leipzig **1928**, 319.

[6] E. HATSCHEK, Die Viskosität von Flüssigkeiten, Dresden **1929**, 9, 19 u. 20.

[7] Ibid. S. 66.

[8] Ibid. S. 65.

[9] H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin **1932**, 69.

Die Messungen an Celluloselösungen wurden in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt, welcher von Beimengungen von Sauerstoff nach der Vorschrift der Faserstoff-Analysen-Kommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure[10] befreit wurde.

Zu diesem Zwecke wurde der Stickstoff durch 3 Waschflaschen durchgeleitet, welche eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit mit Zusatz von etwas Solutionssalz *B* (Monobenzylanilin-*p*-sulfonsaures Natrium) und — als Indikator — 2-Anthrachinonsulfonsaures Natrium enthielten. Die Indikatorsubstanz wird durch Hydrosulfit zu rotem Oxyanthranol reduziert, welches nach Ausnutzung der Lösung durch Sauerstoff wiederum oxydiert wird, wobei die Lösung gelb wird. Die Zugabe des Solutionssalzes *B* hatte den Zweck, den Indikator in Lösung zu erhalten. Schließlich wurde der Stickstoff durch eine Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung durchgeleitet, zwecks Entfernung von Schwefelwasserstoff (aus Hydrosulfit).

b) Schweizers Reagens.

Die Kupferoxydammoniaklösung wurde durch Auflösung von 120 *g* Kupferhydroxyd in 10 *l* Ammoniak (etwa 20%) erhalten. Der durch Abdestillieren und Titration bestimmte Ammoniakgehalt betrug 20·18%.

Das Kupferhydroxyd wurde aus Kupfersulfat (Merck, pro analysi) nach der Vorschrift von Böttger und Habermann[11] hergestellt und bei 75° getrocknet.

Die Viskosität der Kupferoxydammoniaklösung wurde bei Temperaturen von 20° bis 24° C bestimmt, wobei sich folgende Durchflußzeiten ergaben:

Tabelle 1.
Durchflußzeiten von Schweizers Reagens bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Durchflußzeit in Sekunden	
	Beobachtet	Berechnet
20·00° C	67·8	—
21·00° C	66·2	66·3
22·00° C	65·0	64·9
23·00° C	63·6	63·4
24·00° C	61·9	—

Der aus den Messungen bei 20° und 24° C berechnete Temperaturkoeffizient der Durchflußzeit beträgt —0·0218. Die mit Hilfe dieses Koeffizienten berechneten Durchflußzeiten stimmen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mit den beobachteten Werten innerhalb des Versuchsfehlers überein.

[10] Papierfabrikant, **15** (1936) 113.

[11] Böttger, J. prakt. Chem. **73** (1858) 491; J. Habermann, Z. anorg. allg. Chem. **50** (1906) 318.

c) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurden gebleichte Linters gewählt[12]. Die Linters wurden mit Natronlauge behandelt und dann dem Reifungsprozeß überlassen, wobei je nach der Dauer des Prozesses Produkte von verschiedenem Abbaugrad entstanden. Genau wurde folgendermaßen verfahren: 12 *g* Linters wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit 180 cm^3 Natriumhydroxydlösung (etwa 18%) übergossen und nach Umrühren in ein Thermostat von 20° C gebracht. Nach zweistündigem Stehen wurde die Alkalicellulose abfiltriert und bis zum Gewicht von 49 *g* abgepreßt. Davon wurde eine Probe von 4 *g* sofort regeneriert, die Hauptmenge hingegen dem Reifungsprozeß unter Luftzutritt bei Temperatur von $19 \pm 0{\cdot}5°$ überlassen. Nach 3, 6, 9, 12, 28, 52, 76, 100, 124 und 148 Stunden wurden kleine Proben entnommen, regeneriert und hinsichtlich der Viskosität untersucht.

Die Regeneration wurde stets auf folgende Weise ausgeführt: die Proben der Alkalicellulose wurden mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, mit 25 cm^3 verdünnter Essigsäure (1:4) behandelt, nach einigen Minuten abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, auf einem Büchner-Trichter abgepreßt und getrocknet.

d) Viskosität der Celluloselösungen in Schweizers Reagens.

Die zu untersuchende Celluloseprobe wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (24—28 Stunden bei 100—105° C)[13]. Eine entsprechende genau gewogene Cellulosemenge wurde in den Behälter des Viskosimeters gebracht, und dann während 10 Minuten ein starker Stickstoffstrom zwecks Verdrängung von Luft durchgeleitet. Jetzt wurde die Cellulose mit genau 100 cm^3 der Kupferoxydammoniaklösung übergossen und durch starkes Schütteln aufgelöst. Der Auflösungsprozeß dauerte je nach dem Abbaugrad und Zerkleinerungsgrad des Präparates 4 bis 30 Minuten. Die Auflösung und die Messungen wurden unter Abschluß von Tageslicht ausgeführt, dessen Zutritt Oxydation der Cellulose durch SCHWEIZERS Reagens verursachen könnte[14].

Die erste Messung wurde nach Ablauf von 5 Minuten von vollständiger Auflösung ab gerechnet ausgeführt, die folgenden

[12] Vgl. H. MARK, loc. cit. S. 208—209.

[13] K. HESS, loc. cit. S. 248.

[14] H. STAUDINGER, loc. cit. S. 480.

in Abständen von je 15 Minuten binnen 2 bis 4 Stunden. In einigen Fällen (nicht merzerisierte Linters sowie merzerisierte, aber keinem Reifungsprozeß überlassene Präparate bei Konzentrationen von 0·25 und 0·5 *g* pro 100 cm^3) wurde eine geringe Abnahme der Viskosität während der Messungen wahrgenommen (bis zu 1% während 3 Stunden). In diesen Fällen wurde durch Extrapolation der Werte die Viskosität im Moment des Zusammengehens der Probe mit dem Lösungsmittel berechnet. Für die übrigen Präparate ließ sich sogar innerhalb 6 Stunden keine Viskositätsabnahme feststellen.

Die relative Viskosität wurde als Verhältnis der Durchflußzeiten der betreffenden Lösung und des reinen Lösungsmittels, d. h. ohne Berücksichtigung der HAGENBACH-COUETTEschen Korrektion berechnet. Die geringe Differenz zwischen den spezifischen Gewichten der Lösungen und des Lösungsmittels wurde ebenfalls vernachlässigt, da der Einfluß derselben, wie sich aus pyknometrischen Messungen ergab, unterhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt.

e) Genauigkeit der Messungen.

Zwecks Untersuchung, inwieweit sich die Messungen reproduzieren lassen, wurde die Viskosität verschieden konzentrierter Lösungen einiger Cellulosearten wiederholt gemessen. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, lassen sich am besten die für die Lösungen mit kleineren Durchflußzeiten erhaltenen Ergebnisse reproduzieren, d. h. diejenigen für verdünnte Lösungen (0·0005 g/cm^3), insbesondere bei stark abgebauter Cellulose (Viskoseseide). Die Differenz der Durchflußzeiten bzw. der relativen Viskositäten beträgt für diese Lösungen etwa 1%. An anderen Lösungen ausgeführte Messungen liefern jedoch ebenfalls ziemlich gut übereinstimmende Ergebnisse; die Differenzen schwanken zwischen 1 bis 3% der relativen Viskosität.

Für die reduzierten Viskositäten, d. h. für die Werte $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gestalten sich selbstverständlich die Verhältnisse hinsichtlich der Genauigkeit der Messungen vollständig verschieden. Bei der Umrechnung von η_r in $\frac{\eta_{sp}}{c}$ wird der prozentual ausgedrückte Versuchsfehler in verschiedenem Grade vergrößert, je nach dem Werte der relativen Viskosität der Lösung. Je geringer diese letztere ist, desto stärker steigt — aus rein arithmetischen Gründen —

die Differenz zwischen den in zwei parallelen Messungen erhaltenen reduzierten Viskositäten an im Vergleich zur Differenz zwischen den entsprechenden relativen Viskositäten.

Tabelle 2.
Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Nr.	Cellulose	Temperatur der Messung	Konzentration c (g pro $1cm^3$)	Durchflußzeit (Sekunden)	η_r	$\Delta\%$	reduzierte Viskosität sp/c	$\Delta\%$
1	Linters, merzerisiert	20°	0·0005	87·2	1·286	0·8	572	3·5
2				86·5	1·276		552	
3	„	20°	0·001	105·3	1·553	3·0	553	8·1
4				108·6	1·602		602	
5	„	20°	0·0025	220·1	3·245	1·1	898	1·6
6				217·7	3·211		884	
7	„	20°	0·005	460·65	6·793	3·0	1159	3·5
8				446·7	6·589		1118	
9	Aus Acetylcellulose (Linters) regenerierte Cellulose	20°	0·0005	82·7	1·220	1·0	440	4·5
10				81·9	1·208		420	
11	Viskoseseide Tomaszów	20°	0·0005	72·7	1·072	0·0	144	0·0
12				72·7	1·072		144	
13	Linters, nicht mercerisiert	24°	0·001	107·8	1·739	3·1	739	7·3
14				104·5	1·685		685	

Kratky und Saito führen die von ihnen erreichte Genauigkeit der Messungen nicht an, sie erwähnen nur die Unsicherheit ihrer Ergebnisse, welche mit der Verminderung der spezifischen Viskosität der Lösungen während der Messungen (1 bis 5%) verbunden ist. Infolge des nicht bekannten Wertes der möglichen Versuchsfehler ist somit die Entscheidung nicht möglich, ob die oben erwähnten Abweichungen in der Reihenfolge der von diesen Verfassern ermittelten Achsenverhältnisse durch Versuchsfehler verursacht werden konnten.

Messungen und Diskussion der Ergebnisse.

a) Viskosität und Konzentration.

Die Art der Abhängigkeit der Viskosität der Lösungen von der Konzentration derselben ist für die uns interessierenden

Probleme (vgl. S. 315 und 316) von grundlegender Bedeutung. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer diesbezüglichen Versuchsserie angegeben.

Tabelle 3.
Reifungsprozeß bei 17±0·5° C. Reifungsdauer 9 Stunden. Viskositätsmessungen bei 20±0·02° C.

Nr.	Konzentration g/cm^3	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	
			beobachtet	berechnet [15]
1	0·000581	0·299	514	534
2	0·000803	0·457	569	556
3	0·000958	0·553	577	571
4	0·001458	0·931	639	622
5	0·002500	1·791	715	726

Nach STAUDINGER [16] sollen Cellulosen unabhängig vom Molekulargewicht in genügend verdünnten Lösungen, deren spezifische Viskosität den Wert 1·7 nicht überschreitet, konstante reduzierte Viskositäten aufweisen. Die Werte der Tabelle 3 verändern sich hingegen regelmäßig mit steigender Konzentration, wenn auch die Änderung für Konzentrationen 0·000581 bis 0·00958 nur etwa 7% beträgt. Nach STAUDINGER [16] sollte die reduzierte Vikosität auch bei der Konzentration 0·001458 den drei ersten Werten der Tabelle 3 annähernd gleich sein, da die spezifische Viskosität dieser Lösung (0·931) viel niedriger als die Grenzviskosität 1·7 ist. Die bestehende deutliche Abweichung kann nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, sondern vielmehr auf die eigentümlichen Eigenschaften heteropolarer Lösungen, für welche die reduzierte Viskosität nur in Konzentrationen konstant bleibt, welche viel niedriger sind, als die auf Grund der Wirkungssphäre der Moleküle berechnete Grenzkonzentration [17]. Es ist jedoch zu bemerken, daß an einem anderen Ort [18] STAUDINGER sich auf Konzentrationen zu beschränken empfiehlt, bei welchen die spezifische Viskosität nur 0·03 bis 0·3 beträgt.

b) Viskosität bei wechselnder Temperatur.

Aus der Tabelle 4 ist zu schließen, daß die spezifische und somit auch die reduzierte Viskosität im Temperaturbereich von

[15] Berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate.
[16] H. STAUDINGER, loc. cit. S. 134.
[17] H. STAUDINGER, loc. cit. S. 128.
[18] H. STAUDINGER, loc. cit. S. 102.

20 bis 24° C im Einklang mit der Theorie von STAUDINGER konstant bleibt. Die Zahlen der Spalten 1 und 2 betreffen Ver-

Tabelle 4.

Nr.	Konzentration g/cm^3	Merzerisierte Linters					
		1		2		3	
		20° C		24° C		24° C	
		η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$
1	0·0005	0·286	572	0·288	576	—	—
2	0·0010	0·602	602	—	—	0·600	600
3	0·0010	0·553	553	0·539	539	—	—
4	0·0025	2·245	898	2·229	891	2·232	893
5	0·0050	5·793	1159	5·687	1137	5·570	1114

suche, bei welchen die Temperatur nach der Messung bei 20° bis auf 24° C gesteigert wurde; Spalte 3 enthält Messungen, die an gesondert hergestellten Lösungen bei 24° C ausgeführt wurden.

c) Viskosität und Temperatur des Reifungsprozesses.

Die Temperatur des Reifungsprozesses übt, wie aus technischer Erfahrung (Produktion der Viskoseseide) bekannt, auf die Viskosität der Produkte einen starken Einfluß aus. Zwecks Untersuchung dieses Einflusses wurde eine Versuchsserie ausgeführt, bei welcher die Temperatur des Reifungsprozesses $17 \pm 0{\cdot}5°$ C betrug. Mit Hinsicht auf die mit Einhalten der Temperaturkonstanz verbundenen Schwierigkeiten (Schwankungen innerhalb 1° C) kann den Ergebnissen eine lediglich orientierende Bedeutung beigemessen werden.

Tabelle 5.

Einfluß der Temperatur des Reifungsprozesses auf die Viskosität.

Reifungsdauer	Reifungstemperatur $17 \pm 0{\cdot}5°$ C				Reifungstemperatur $19 \pm 0{\cdot}5°$ C			
	Konzentration g/cm^3	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	l/d	Konzentration g/cm^3	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	l/d
124 Stunden	0·002500	0·823	329	—	0·002500	0·585	234	—
148 „	0·000509	0·131	257		0·000257	0·044	171	
148 „	0·000803	0·228	284	108	0·001000	0·180	180	89
148 „	0·000979	0·276	282		0·002500	0·480	192	
148 „	0·001475	0·437	296		0·005000	1·120	224	

Aus den angeführten Ergebnissen geht jedoch ganz deutlich hervor, daß die Cellulosen aus der bei höherer Temperatur ge-

reiften Alkalicellulose eine bedeutend niedrigere Viskosität aufweisen. Nach 124 Stunden Reifung beträgt die Differenz der reduzierten Viskositäten etwa 30%. Für die Reifungsdauer von 148 Stunden sind keine Messungen an Lösungen gleicher Konzentration vorhanden, die Differenz der Viskositäten ist jedoch von der gleichen Größenordnung oder noch höher. Dies ist z. B. aus dem Vergleich der Viskositäten bei der Konzentration 0·000979 ($17 \pm 0{\cdot}5^0$) und 0·001 g/cm^3 ($19 \pm 0{\cdot}5^0$) ersichtlich, da die — übrigens geringe — Konzentrationsdifferenz eine Verminderung des Unterschiedes zwischen den reduzierten Viskositäten verursachen würde. Dasselbe ergibt sich aus den angeführten Achsenverhältnissen l/d, für welche die Differenz 19, d. h. etwa 20% ausmacht.

d) Viskosität und Reifungsdauer.

1. Die Abnahme der reduzierten Viskositäten η_{sp}/c für Lösungen gleicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der

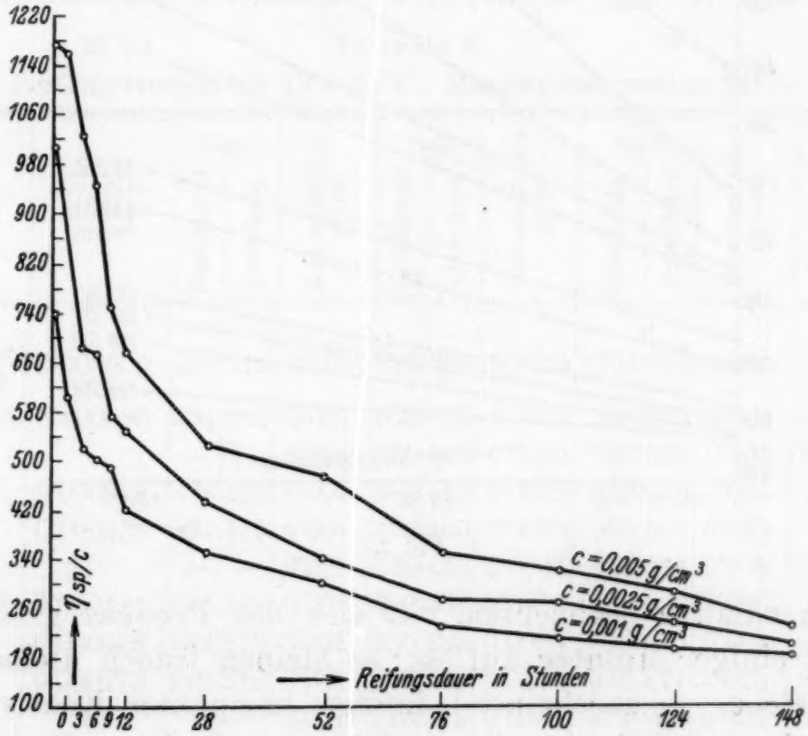


Fig. 1.

Reifungsdauer ist diagrammatisch in Fig. 1 dargestellt. Am schnellsten findet der Abbau während der ersten 12 Stunden statt; die Abnahme der Viskosität beträgt hier etwa 30% bei der Konzentration 0·1 $g/100\,cm^3$, etwa 38% bei der Konzentration 0·25 und etwa 42% bei der Konzentration 0·5 $g/100\,cm^3$. Während der folgenden 136 Stunden erfolgt diese Abnahme viel langsamer

Die Reifungsdauer-Viskositätskurven weisen manche Unregelmäßigkeiten auf, welche für die verschiedenen Konzentrationen der gleichen Präparate nicht parallel sind. Die Ursache ist keineswegs den Viskositätsmessungen selbst zuzuschreiben, sie hängt vielmehr am wahrscheinlichsten mit der Inhomogenität der Präparate zusammen, welche durch ungleichmäßigen Zutritt von Sauerstoff zu den einzelnen Teilen der Proben entstehen könnte. Beim Auflösen der Celluloseproben in SCHWEIZERS Reagens

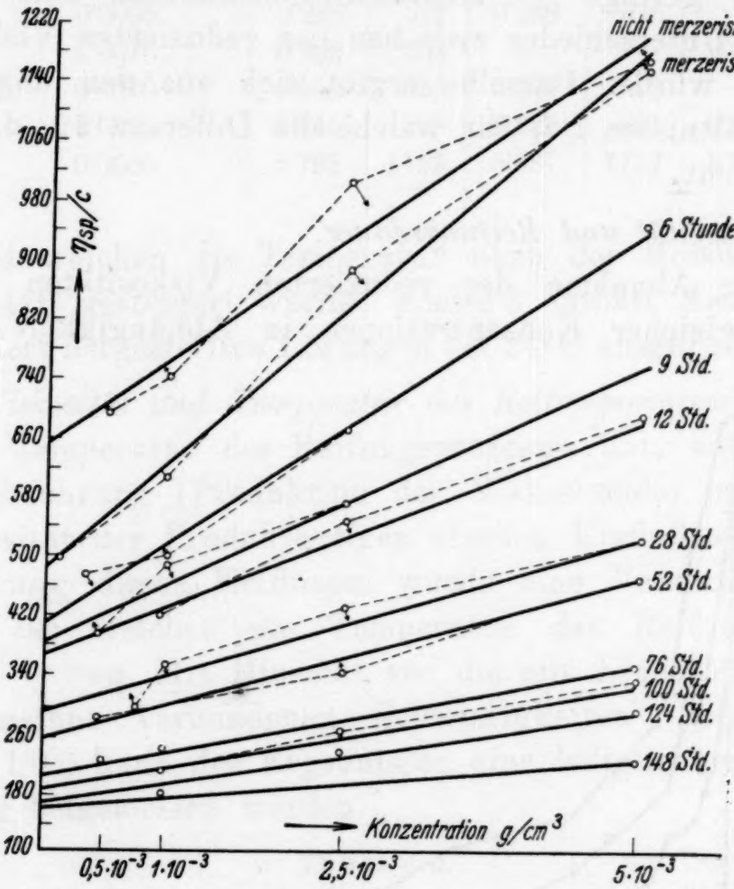


Fig. 2.

läßt sich nämlich beobachten, daß sich das Produkt größtenteils während einiger Minuten auflöst; es bleiben jedoch kleine Flöckchen, welche — anscheinend infolge kompakter Konsistenz — bedeutend mehr Zeit für die Auflösung erfordern. Es kann angenommen werden, daß das Innere derartiger Flöckchen für Sauerstoff schwerer zugänglich ist, wodurch der Abbau derselben bedeutend langsamer erfolgt, als der gesamten Masse. Eine zufällige Anhäufung dieser Flöckchen in der untersuchten Probe könnte die erwähnten Unregelmäßigkeiten verursachen.

2. Die Ergebnisse, welche die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration für Cellulosen von verschiedenem Ab-

baugrad (verschiedene Reifungsdauer) betreffen, sind durch die Diagramme Fig. 2 veranschaulicht. Die punktierten Linien verbinden die für die einzelnen Präparate experimentell erhaltenen Punkte miteinander.

Nach der oben besprochenen Formel von GUTH (vgl. S. 302) soll die reduzierte Viskosität der Konzentration direkt proportional sein, die betreffenden Kurven sollen geradlinig sein. Es treten jedoch Abweichungen von der Linearität auf, welche, wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, zweifellos von zufälligem Charakter sind. In manchen Fällen (insbesondere für nicht merzerisierte Linters und merzerisiertes, aber sofort, ohne Reifungsprozeß, regeneriertes Produkt) übersteigen diese Abweichungen die bei Bestimmung der Viskosität möglichen Versuchsfehler.

Um diese zufälligen Fehler zu eliminieren, wurden die Messungsergebnisse nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen (kontinuierliche Geraden in Fig. 2). Das Zahlen-

Tabelle 6.

Reifungstemperatur 19 ± 0·5° C. Messungstemperatur 24° C.

Reifungsdauer	Konzentration g/cm^3	$\eta_{sp/c}$ beobachtet	$\eta_{sp/c}$ berechnet	Konzentration g/cm^3	$\eta_{sp/c}$ beobachtet	$\eta_{sp/c}$ berechnet	Konzentration g/cm^3	$\eta_{sp/c}$ beobachtet	$\eta_{sp/c}$ berechnet	Konzentration g/cm^3	$\eta_{sp/c}$ beobachtet	$\eta_{sp/c}$ berechnet
Nicht merzerisiert	0·000500	692	710	0·001	739	764	0·0025	1004	928	0·005	1170	1200
0 Stund.	0·000085	494	501	0·001	602	627	0·0025	884	835	0·005	1159	1179
3 „	—	—	—	0·001	520	510	0·0025	680	699	0·005	1022	1016
6 „	0·000312	474	450	0·001	500	522	0·0025	672	678	0·005	944	938
9 „	0·000438	394	419	0·001	490	460	0·0025	568	569	0·005	746	749
12 „	—	—	—	0·001	420	433	0·0025	548	524	0·005	674	682
28 „	0·000781	293	329	0·001	350	339	0·0025	432	408	0·005	524	524
52 „	0·000428	282	273	0·001	300	298	0·0025	340	360	0·005	470	465
76 „	0·000478	223	218	0·001	230	234	0·0025	276	277	0·005	350	350
100 „	—	—	—	0·001	210	219	0·0025	272	258	0·005	318	322
124 „	0·000735	183	185	0·001	190	191	0·0025	234	227	0·005	284	287
148 „	0·000257	171	169	0·001	180	177	0·0025	192	194	0·005	224	221

material ist in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Tabelle 6 enthält die experimentell gefundenen und die ausgeglichenen Werte der reduzierten Viskosität, Tabelle 7 gibt die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Parameter A und B, Formel (2), sowie auf Grund der Formeln (4)

und (5) berechneten Werte der Achsenverhältnisse l/d und der Konstante K, Formel (3).

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten (ausgeglichenen) Werten sind im allgemeinen nicht größer als 6%. Dieser Wert wird nur in zwei Fällen überschritten — für die Konzentration 0·0025 g/cm^3 nicht merzerisierter Linters und 0·000781 g/cm^3 des Produktes von 28 Stunden Reifungsdauer. Berücksichtigt man, daß die relative Genauigkeit bei Umrechnung der Durchflußzeiten (für welche der Versuchsfehler bis 3% betragen kann) in spezifische bzw. reduzierte Viskosität beträchtlich sinkt, so ist einleuchtend, daß die Abweichungen im allgemeinen auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß diese Abweichungen am geringsten für konzentrierte Lösungen (0·005 g/cm^3) sind, bei welchen die Umrechnung eine geringere Genauigkeitsabnahme nach sich zieht. Daraus ergibt sich, daß *die reduzierte Viskosität innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit von der Konzentration linear abhängig ist.*

3. Tabelle 7.

Zusammenstellung der Achsenverhältnisse und der Parameter A, B und K.

Reifungsdauer	A	B	$10^3 K = \frac{B}{900 A^2} \cdot 10^3$	l/d
Nicht merzerisiert	655	108900	0·28	177
0 Stunden	489	138100	0·64	153
3 „	(383)	(126600)	(0·96)	(136)
6 „	418	103900	0·66	142
9 „	388	72260	0·53	137
12 „	367	62440	0·52	133
28 „	293	46130	0·60	119
52 „	256	41680	0·71	111
76 „	205	28960	0·77	99
100 „	193	26120	0·78	96
124 „	168	23800	0·94	90
148 „	166	11030	0·44	89

Die Werte der Parameter A und B weisen eine systematische Abnahme mit zunehmendem Abbaugrad der Cellulose auf. Die einzige Ausnahme stellt das Ergebnis für das Produkt mit 3 Stunden Reifungsdauer dar; diese Abnahme wurde wahrschein-

lich durch zufällige Summierung der Versuchsfehler für die einzelnen Konzentrationen dieses Präparates verursacht.

Die Werte von K schwanken zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen, die Unregelmäßigkeit der Schwankungen berechtigt jedoch zum Schluß, daß es sich auch hier lediglich um zufällige Fehler handelt; insbesondere, wenn man die Möglichkeit der Kummulation derselben bei sukzessiven Rechenoperationen in Betracht nimmt.

In der letzten Spalte der Tabelle 7 sind die Werte der Achsenverhältnisse der Teilchen der untersuchten Präparate angeführt. Diese Werte wurden nach der Formel

$$l/d = 6{\cdot}93\sqrt{A}$$

d. h. ohne Berücksichtigung der eventuellen Volumänderung infolge Solvatation berechnet. Die Achsenverhältnisse variieren vom Wert 177 für nicht merzerisierte Linters bis 89 für das am stärksten abgebaute Produkt. Da das Achsenverhältnis des Glucoserestes, d. h. das Verhältnis der Länge zum Durchmesser desselben[19] $\frac{5{\cdot}2\,\text{Å}}{7{\cdot}5\,\text{Å}} = 0{\cdot}69$ beträgt, entsprechen die erhaltenen Werte den Polymerisationsgraden $\frac{177}{0{\cdot}69} = 257$ bis $\frac{89}{0{\cdot}69} = 128$ und somit den Molekulargewichten von etwa 41600 bis 20900.

Mangels Vergleichsmaterial kann nicht entschieden werden, inwieweit die hier berechneten Molekulargewichte dem Tatbestand entsprechen. Mit größter Unsicherheit ist die Umrechnung der Volum- in Gewichtskonzentration behaftet, da uns über den Zustand der Cellulosemoleküle in kupferoxydammoniakalischer Lösung, insbesondere über die Quellung und Solvatation derselben, bisher nichts bestimmtes bekannt ist[20].

4. Wenn es sich um die Gestalt der Kurven handelt, welche die Beziehung zwischen der reduzierten Viskosität und Konzentration darstellen, so kann man annehmen, daß in dem von uns untersuchten Bereich sämtliche Punkte auf Geraden liegen. Für die Ermittlung der Achsenverhältnisse bildet unter unseren Bedingungen diese Geradlinigkeit, sowie eine regelmäßige Abnahme

[19] Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 593; Der Aufbau der hochpolym. org. Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 96 und 110; vgl. H. Staudinger, l. c. S. 133.

[20] Vgl. H. Mark und E. Guth, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, 12 (1933) 155.

des Koeffizienten A und B mit zunehmendem Abbaugrad der Cellulose eine notwendige Bedingung.

KRATKY und SAITO scheinen bei Besprechung des Charakters dieser Abhängigkeit eine gewisse Inkonsequenz zu begehen. Indem sie die Berechnungen gemäß den Formeln (2) und (3) ausführen, setzen sie somit die lineare Beziehung voraus, was übrigens durch ihre experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Im abschließenden Teil der Abhandlung schreiben sie hingegen: „Da wir die Existenz eines kubischen Gliedes grundsätzlich zulassen, ist für unsere ganzen Schlußfolgerungen auch die Geradelinigkeit der Kurven nicht wesentlich und daher ihre Bestimmung durch je drei Punkte ausreichend". Die Berechnung des Achsenverhältnisses erfolgt auf Grund der Ermittlung des Wertes des Parameters A (Gleichung 2), d. h. auf Grund einer Extrapolation des Wertes der reduzierten Viskosität für Konzentration gleich Null. Dies wäre auch bei Annahme weiterer Glieder der Potenzreihe in dem GUTHschen Ausdruck möglich, die Extrapolation müßte jedoch selbstverständlich gemäß einer *anderen* Gleichung ausgeführt werden. Bei dem von KRATKY und SAITO verwendeten Rechenverfahren bildet hingegen die Geradlinigkeit der Kurven für die Möglichkeit, richtige Ergebnisse zu erhalten, eine notwendige Bedingung.

Zusammenfassung.

Es wurde die Viskosität von Celluloselösungen verschiedener Konzentrationen in SCHWEIZERS Reagens gemessen. Die Messungen wurden an Linters und an Abbauprodukten derselben ausgeführt. Präparate von verschiedenem Abbaugrad wurden durch Regenerierung der Cellulose aus Alkalicellulose nach verschiedener Reifungsdauer hergestellt. Dabei ergab sich folgendes:

1. Unter Abschluß von Tageslicht und Sauerstoff können die Durchflußzeiten bis auf $\pm 1{\cdot}5\,\%$ genau gemessen werden, wobei die Viskosität der Lösungen unter diesen Bedingungen während mehrerer Stunden konstant bleibt.

2. Die spezifische bzw. reduzierte Viskosität nimmt im allgemeinen mit steigender Konzentration zu. Diese Zunahme ist desto geringer, je stärker das untersuchte Produkt abgebaut ist.

3. Die spezifische bzw. reduzierte Viskosität ist im Temperaturintervall von 20 bis 24°C von der Meßtemperatur unabhängig.

4. Die Viskosität nimmt bei steigender Reifungstemperatur bedeutend ab.

5. Die spezifische Viskosität nimmt bei steigender Reifungsdauer ab, wobei die schnellste Abnahme während der ersten 12 Stunden erfolgt.

6. Die reduzierte Viskosität weist im Einklang mit den Ergebnissen von KRATKY und SAITO eine innerhalb der Meßgenauigkeit lineare Abhängigkeit von der Konzentration auf.

7. Die gemäß der hydrodynamisch begründeten GUTHschen Beziehung berechneten Achsenverhältnisse l/d sinken regelmäßig mit abnehmender Viskosität, d. h. mit zunehmenden Abbaugrad der Cellulose. Eine dafür notwendige Bedingung stellt die symbate Abnahme des Parameters A der Gleichung $\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc$ mit der Viskosität dar.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch das Stipendium, welches einer von uns (A. I. G.) vom FELIKS WIŚLICKI-Fond erhalten hat.

Die Dampfspannung und die Korngröße

Von

D. Balarew

Bearbeitet mit N. Kolarow

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Zu den Grundlagen meiner Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaus der Realkristallsysteme[1] gehören zwei Annahmen, nämlich, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung im allgemeinen bei dem dispersen Bau des Kristalls vorliegt und daß bestimmte Oberflächenstörungen sich weit auf der Oberfläche bzw. tief in das Innere des Realkristallsystems übertragen können[2]. Diese meine Annahmen sind tatsächlich durch zahlreiche Eigenschaften der natürlichen und der im Laboratorium dargestellten Kristallsysteme bestätigt, aber es fehlen bis jetzt solche *direkte* experimentelle Beweise für die erste dieser Annahmen, auf die keine Erwiderung gemacht werden könnte, sowie auch ein *unzweifelloser* Beweis, daß genügend weit von der Schmelztemperatur eines Kristallsystems eine Oberflächenstörung bis zu makroskopischen Dimensionen übertragen werden kann. Solche Beweise für meine in Frage kommenden Grundannahmen gebe ich nämlich in dieser meiner Arbeit.

Falls das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung bei der dispersen Struktur des Kristalls vorliegen würde, so müßten bei jeder Temperatur streng bestimmte Dimensionen des freien idealgebauten Kristalls existieren, bei den das System sich im Gleichgewicht befindet. Die Dampfspannung eines solchen sich im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindlichen Kristalls muß dabei am kleinsten sein im Vergleich mit der Dampfspannung der kleineren und der größeren Kristalle bei derselben Temperatur. Falls die Übertragung weit von der Schmelztemperatur makroskopische Dimensionen erreichen könnte, so

[1] D. Balarew, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 268; **93** (1936) 166, 173, 183, 191, 218, 219.

[2] D. Balarew, Kolloid.-Z. **52** (1930) 222; **61** (1932) 344; **66** (1934) 317; **72** (1935) 25; Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 152.

müßte nicht nur ein einzelner Makrokristall, sondern auch ein Makrostück eines Realkristallsystems — Verwachsungskonglomerat — sich als ein Ganzes für sich allein verhalten und also auch eine entsprechend seiner Größe und Bau größere Dampfspannung besitzen als die einzelnen Kriställchen, die sich im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden.

Die Dampfspannung der sich weit von ihren Schmelztemperaturen befindlichen Kristallsysteme ist in der Regel aber sehr klein. So besitzt z. B. NaCl bei 820° (20° über der Schmelztemperatur) eine Dampfspannung von 0·04 *mm* Hg[3]. Die Dampfspannung dieser Kristalle 200—300° unter der Schmelztemperatur muß von der Größenordnung 0·001 vielleicht 0·0001 *mm* sein. Falls ein Unterschied in der Dampfspannung wegen der verschiedenen Dimensionen z. B. der Teilchen eines Kristallpulvers existieren würde, so müßte die Ordnung dieses Unterschieds um 0·000001 Hg/*mm* herum sein, also ein durch keine direkten Messungen erfaßbarer Wert.

Deshalb haben wir mit folgender Methode die uns interessierende Frage der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Korngröße zu lösen versucht.

Die zehnmal umkristallisierten NaCl- und die sechsmal umkristallisierten KBr-Präparate wurden zuerst bis auf 350° bzw. 250° 24 Stunden lang erhitzt, damit das in ihnen innerlich eingeschlossene Wasser praktisch abgeht[4]. Bestimmte Mengen (1 *g*) des so getrockneten Salzes wurden verschieden lang in einem Achatmörser zerrieben und ein und dasselbe Gewicht (0·1 *g*) des so erhaltenen Pulvers in einer Platinschale bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit lang in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Alle Pulver wurden auf den Boden der Platinschale möglichst gleichmäßig und in möglichst dünnen Schichten verteilt.

Der Leitgedanke dieser unserer Versuche war folgender:

Die Luft in dem elektrischen Ofen besitzt mehr als zweimal kleinere Dichte als die der äußeren Luft. Es muß also eine Effusion der Gase nach innen und nach außen hin stattfinden. Mit der heißen Luft werden sich auch die NaCl- bzw. KBr-Dämpfe entfernen. Falls der in Frage stehende Unterschied in der Dampfspannung der verschieden großen Kriställchen wirklich existiert, so würde er sich dabei summieren und seine Effekte bei längerem Erhitzen eventuell nachweisbar erscheinen.

[3] O. Ruff und S. Mugdlan, Z. anorg. allg. Chem. **117** (1921) 162.

[4] D. Balarew, Z. analyt. Ch. **101** (1935) 168.

Damit die Bedingungen einer jeden Serie von Versuchen möglichst gleich seien, wurde die Platinschale immer auf dieselbe Stelle des elektrischen Ofens (siehe Fig. 1) gestellt, der Deckel des Ofens wurde immer auf ein und dieselbe Weise geschlossen — damit die Öffnungen zwischen dem Deckel und dem Ofen immer dieselben sind —, die Temperatur des Ofens (mit Regulator) war möglichst konstant und wurde dreimal täglich kontrolliert. Durch einige Versuche haben wir uns wirklich überzeugt, daß ein und dasselbe Kristallpulver bei dieser Art und Weise des Arbeitens gleiche Gewichtsverluste ergibt, z. B. 1·3% am ersten Tag und 1·1% bei jedem der folgenden 14 Tagen bei einem der Versuche mit NaCl.

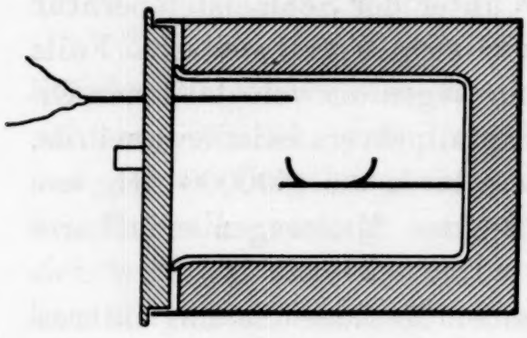


Fig. 1.

Falls man ein und denselben Versuch unter anderen gleichen Bedingungen wiederholt, nur bei verschiedener Pulvermenge, z. B. 0·3 und 0·1 *g*, so hängen die Mengen (nicht Prozente) des verdampften Salzes fast nicht von den Oberflächen der gebrauchten Pulver ab, ein Beweis, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit bei den von uns ausgewählten Bedingungen eine so große ist, daß in jedem Moment, trotzdem die Dämpfe ununterbrochen abgehen, das System Kristall · Dämpfe sich praktisch im Gleichgewichtszustande befindet.

Sind die Kristalle von NaCl weniger als 1 Minute und die von KBr weniger als 5 Minuten zerrieben worden, so hängt das Gewicht des verdampften Salzes von der Menge der erhitzten Pulver ab. Das ist aber zu erwarten, da wegen der außerordentlich kleinen allgemeinen Oberfläche der Kristallpulver in diesem Falle das System Kristall · Dämpfe bei der kleineren Pulvermenge in jedem Moment der Versuche ungesättigt, aber verschieden bei den verschiedenen Pulvermengen bleibt.

Falls man einen der weiter unten beschriebenen Versuche unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch einmal bei möglichst gleichmäßiger Verteilung des Pulvers auf dem ganzen Boden der Platinschale, ein andermal bei Verteilung des Kristallpulvers nur auf ein drittel des Bodens, so bleibt die verdampfte Menge des Salzes wieder eine und dieselbe, ein Beweis, daß das geringfügige Zusammensammeln des Pulvers auf einige Stellen

des Bodens keine meßbare Beeinflußung auf den Gewichtsverlust beim Erhitzen ausübt. Vielleicht wird bei einem erheblicheren Zusammensammeln der Pulver eine solche Beeinflußung eintreten.

Beim Zerreiben entstehen Teilchen von verschiedenen Dimensionen. Die Pulver wurden mikroskopisch untersucht, die Anzahl der verschieden großen Teilchen bestimmt und diese Anzahl bei der Berechnung der mittleren Größe der Teilchen berücksichtigt.

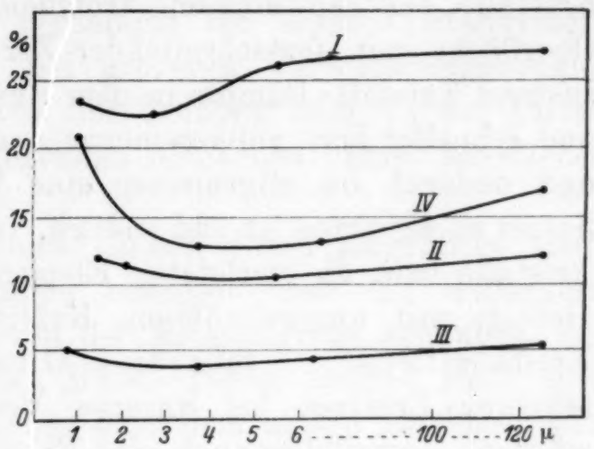


Fig. 2.

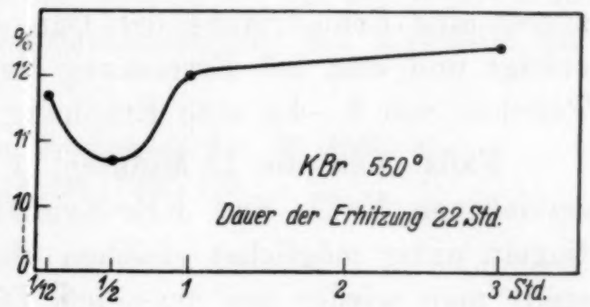


Fig. 3.

Es wurden 15 solche Versuche mit NaCl- und 3 mit KBr-Pulvern unter verhältnismäßig verschiedenen Bedingungen — Dauer der Zerreibung, Temperatur und Dauer der Erhitzung der Pulver — ausgeführt. Die Ergebnisse aller dieser Versuche in Bezug des allgemeinen Ganges der Kurve Dampfspannung·Korngröße stehen in Übereinstimmung miteinander. Als Beispiele sind die Ergebnisse von 4 dieser Versuche mit NaCl-Kristallpulvern in Fig. 2 (Abszisse — mittlere Größe der Teilchen in μ, Ordinate — die verdampfte Menge des Salzes in Prozenten) und von einem Versuch mit KBr in Fig. 3 (Abszisse — die Zeit der Zerreibung in Stunden, Ordinate — die verdampfte Menge des Salzes in Prozenten) gegeben. Ausführlicher sind die Bedingungen der mit NaCl als Beispiel gegebenen 4 Versuche in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1.

Dauer der Zerreibung von 1 Minute bis 5 Stunden.

t. i.°	Dauer der einzelnen Erhitzungen in Stunden	Kurven in der Figur 2
637	45	I
637	21	II
570	69	III
650	21	IV

Trotzdem beim Fortschreiten des Zerreibens eine immer größere Anzahl von sehr kleinen Kristallteilchen entsteht, die nach der GIBBS-THOMPSONschen Gleichung in ihrer klassischen Form — konstante Oberflächenspannung bei verschieden großen Kriställchen — eine höhere Dampfspannung als die größeren Kristalle besitzen müssen, trotzdem bei der Vergrößerung der Oberfläche mit fortschreitender Zerreibung der Gleichgewichtszustand Kristall · Dämpfe in dem Raum des Ofens immer schneller und schneller bzw. vollkommener und vollkommener erreicht wird und dadurch im allgemeinen eine Vermehrung des verdampften Salzes zu erwarten ist und endlich, trotzdem die verletzten Makrokristalle bzw. die verletzten Elementarkriställchen derselben als Gebilde mit unregelmäßigen Kristallformen und mit gestörten Kristallgittern[5] — falls diese Gitterstörungen beim hohen und längeren Erhitzen bei unseren Versuchen unkorrigiert bleiben würden — zweifellos auch eine Erhöhung der Dampfspannung bedingen würden, zeigen unsere Ergebnisse, daß beim Zerreiben zuerst eine Erniedrigung der Dampfspannung der Kristallpulver erfolgt und erst bei Erreichung der mittleren Dimensionen der Teilchen von 3—4 μ eine Erhöhung beginnt.

Falls man die 15 Minuten, 1 Stunde und 5 Stunden lang zerriebenen NaCl- und KBr-Kristallen gleichzeitig in 3 Platintiegeln unter möglichst gleichen übrigen Bedingungen erhitzt, so stellt man wieder bei denselben Dimensionen das Minimum der verdampften Menge bzw. der Dampfspannung fest.

Da mit der Vergrößerung der Anzahl der kleinsten Kriställchen in einem Pulver sich das beobachtete Minimum nach der größeren Dimension hin verschieben muß, wird das wahre Minimum der Dampfspannung bei den Bedingungen unserer Versuche vielleicht um ca. 1 μ herum liegen.

Übrigens wurde die erste Grundannahme meiner Theorie des Baues der Realkristallsysteme, nämlich, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung im allgemeinen bei der dispersen Struktur des Kristalls vorliegt, direkt bestätigt, nämlich durch die *Feststellung eines Minimums in der Kurve Dampfspannung · Dimensionen* bei den NaCl- und KBr-Kristallpulvern.

Die beobachtete Erniedrigung der Dampfspannung bei unseren Ausmessungen bereits bei 120 μ und sicher bei den noch

[5] G. W. BRINDLEY, F. W. SPIERS, F. E. HOARE, Philos. Mag. (7) **20** (1935) 1041.

größeren Dimensionen beginnend, bestätigt auch die andere Grundannahme in meiner Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaues der Realkristallsysteme, nämlich, daß *dank der Übertragung sich sogar markroskopische Realkristallteilchen als Ganzes für sich allein verhalten.*

Nach meiner Theorie verdampft ein Makrokristallsystem Blöckchen nach Blöckchen. Bei größeren Verwachsungskonglomeraten — wahrscheinlich von der Ordnung über 1 μ an, halten sich also die oberflächlich liegenden Blöckchen immer schwächer und schwächer fest.

G. J. Finch und S. Fordham[6] haben durch sorgfältige röntgenospektroskopische Messungen bewiesen, daß die Gitterkonstanten eines Ionenkristalls von der Kristallgröße abhängen, zuweilen sogar im beträchtlichen Maße. Dieser Befund stellt eine neue Bestätigung meines Satzes dar, demzufolge Einflüsse von der Oberfläche her sich auf relativ recht dicke Schichten hin in das Kristallinnere bemerkbar machen[2, 7] da die Kanten und die Ecken zweifellos eine Oberflächenstörung des Kristalls darstellen.

---

[6] G. J. Finch und S. Fordham, Proc. physic. Soc. **48** (1936) 85.

[7] D. Balarew, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 195.

Über die Kinetik thermischer Polykondensationsreaktionen

Von

H. Dostal

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Es sind mehrfach Versuche unternommen worden, auch sehr verwickelte Reaktionen mit den Methoden der chemischen Kinetik zu erfassen. Darunter sind auch Prozesse des Aufbaues großer Molekel aus kleineren, z. B. die typischen Polymerisationsreaktionen. Neben diesen seien besonders die Polykondensationen erwähnt; diese sind durch einen im folgenden näher geschilderten Sachverhalt besonders bemerkenswert.

Es ist nämlich von Carothers[1] und Flory[2] gezeigt worden, daß die kinetische Behandlung solcher und ähnlicher Reaktionen mit einer gewissen Annäherung in der Weise erfolgen kann, daß als Variable nicht die Konzentrationen der beteiligten Molekelgattungen, sondern die Konzentrationen der an der Reaktion direkt beteiligten Atomgruppen benützt werden, gleichgültig an welchen Molekülen sie haften. Wir wollen solche Konzentrationen kurz Äquivalentkonzentrationen nennen. Man gelangt dann, ungeachtet der im Prinzip unendlich großen Anzahl von auftretenden Molekeln verschiedener Größe, zu einfachen Beziehungen, da in der Regel nur 1 bis 2 Arten von funktionellen Atomgruppen in Betracht kommen. Diese einfachen Beziehungen sind die nämlichen, welche sich für Molekelkonzentrationen bei den einfachsten Typen von chemischen Reaktionen ergeben.

Falls der zeitliche Verlauf des Prozesses derart experimentell verfolgt wird, daß man nicht die Konzentration einer bestimmten Molekülgattung, sondern die Konzentration einer der funktionellen Atomgruppen untersucht, kann ein Kontakt von Rechnung und Beobachtung hergestellt werden, ohne daß irgend welche Aussagen über das Auftreten der einzelnen Molekülarten vorkommen.

[1] W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39.

[2] P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1877.

Auf diese Weise sind kürzlich einige Versuchsreihen über die kettenförmige Esterbildung von Bernsteinsäure und Äthylenglykol, welche der Verfasser gemeinsam mit R. RAFF[3] vor einiger Zeit mitgeteilt hat, durch P. J. FLORY[4] einer Analyse unterzogen worden, als deren Ergebnis ein Mechanismus dritter Ordnung als vorwiegend wirksam erscheint. In dieser Untersuchung wendet sich FLORY dagegen, daß wir aus der beobachteten quadratischen Konzentrationsabhängigkeit die unrichtige Folgerung ableiten, daß die Reaktion von der zweiten Ordnung sei. Es möge bei dieser Gelegenheit festgestellt sein, daß diese Schlußfolgerung sich in unserer Arbeit nicht vorfindet. Im übrigen macht FLORY zu unserer Arbeit einige berichtigende Feststellungen, deren Zutreffen gerne bestätigt sei.

Die Genauigkeit des neuen kinetischen Verfahrens ist durch verschiedene Momente begrenzt. Die wichtigste Fehlerquelle ist der Stoßzahlfaktor. Jeder Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen kann nämlich in einen Ansatz mit Molekelkonzentrationen umgeschrieben werden. Bei den kettenförmigen Kondensationen z. B. tritt dann an Stelle der einen Gleichung eine unendliche Anzahl von Gleichungen, wobei in allen eine gemeinsame Reaktionskonstante auftritt. Diese unendliche Anzahl entspricht der Vielfalt der auftretenden Einzelreaktionen zwischen Molekülen verschiedener Größe, die im einfachsten (bimolekularen) Falle folgendermaßen dargestellt werden können:

$$(A) \qquad M_i + M_j \rightarrow M_{i+j} + N \qquad (i, j = 1, 2 \ldots)$$

Die gemeinsame Reaktionskonstante stimmt mit der Reaktionskonstante des korrespondierenden Atomgruppen-Ansatzes bis auf einen einfachen Zahlenfaktor überein.

Die Erwartung, daß man auf diese Weise, insbesondere durch einen Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen, zu einer zutreffenden Darstellung der Tatsachen gelangt, ist also an die Voraussetzung geknüpft, daß die Einzelprozesse (A) auch wirklich mit einheitlicher Reaktionskonstante ablaufen. Diese Voraussetzung ist aber nur in ganz roher Näherung erfüllt, sobald Moleküle von sehr verschiedener Größe beteiligt sind.

Denn auch wenn die funktionellen Atomgruppen überall gleich reaktionsfähig sind, kommen diejenigen unter ihnen, welche an größeren Molekülen haften, im Hinblick auf deren

[3] H. DOSTAL und R. RAFF, Mh. Chem. **68** (1936) 188, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1936) 408.

[4] P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 466.

geringere thermische Beweglichkeit seltener in die Lage, zu reagieren.

Im einfachsten Falle, daß die Reaktion durch bimolekulare Zusammenstöße erfolgt, lautet der hier maßgebende variable Faktor

$$f(m_1, m_2) = \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}}, \tag{1}$$

vorausgesetzt, daß die Reaktion nicht in sehr konzentrierter Lösung oder in Substanz erfolgt. Wenn alle Kettenglieder von der gleichen Masse sind, und die Masse des kleinen Reaktionsproduktes N vernachlässigbar ist, muß also jedem Einzelprozeß (A) ein variabler Faktor

$$f(i, j) = \sqrt{(i+j)/(i\,j)} \tag{2}$$

zugeordnet werden. Dieser Faktor ändert sich nur unwesentlich, wenn im Kettenmolekül zwei Bausteine von ungleicher Masse miteinander abwechseln, und nicht sehr beträchtlich, wenn man die Reaktion in Substanz ablaufen läßt.

Für $i=1$, $j=1$ folgt aus (2)

$$f(1, 1) = \sqrt{2},$$

und allgemein für $i=1$

$$f(1, j) = \sqrt{1+1/j},$$

also

$$1 < f(1, j) \leqq 1{\cdot}41.$$

Daraus geht hervor, daß der Fehler, den man durch die Annahme einer einheitlichen Reaktionskonstante begeht, solange nicht sehr groß ist, als noch in größerer Menge Monomeres vorhanden ist. Wenn i und j beide immer größer werden, strebt dagegen $f(i, j)$ gegen Null.

Im Falle einer Reaktion durch Dreierstöße tritt ein Zusatzfaktor neben $f(i, j)$, der aber in der Regel konstant ist, weil als dritter Partner selten ein komplexes Molekül auftritt. Das gleiche gilt für diejenigen Abänderungen, welche in Betracht kommen, wenn die einzelne Reaktionsstufe auf komplexere Art zustandekommt.

Der Effekt des Stoßzahlfaktors wird noch verstärkt durch den sterischen Faktor, welcher im gleichen Sinne wirkt. Dazu kommt vielleicht noch eine abschirmende Wirkung, welche längere

Kettenmoleküle durch ihre im statistischen Mittel gekrümmte räumliche Anordnung auf ihre eigenen Endgruppen ausüben [5].

Diese Ergebnisse finden insbesondere auch Anwendung auf die Voraussetzungen, unter welchen man nach P. J. FLORY [2] die Verteilung der Molekülgrößen bei der Kettenkondensation bestimmen kann. Als Voraussetzung seines Verfahrens gibt FLORY die (tatsächlich angenähert realisierte) „gleiche Reaktivität" der funktionellen Atomgruppen an. In Wahrheit ist jedoch eine einheitliche Reaktionskonstante vorausgesetzt.

Dies kann man aus FLORYS Betrachtungen ohne weiteres entnehmen, aber auch dadurch bestätigen, daß man FLORYS Hauptergebnis

$$[M_i] = \text{konst} \cdot p^{i-1}(1-p)^2. \tag{3}$$

in das für alle M_i mit einheitlicher Reaktionskonstante aufgestellte System von Differentialgleichungen einsetzt [6]. Diese Probe bedeutet natürlich nicht, daß die Formel (3) *nur* in diesem Falle erfüllt ist. Die etwaigen anderen Fälle sind aber deswegen schwer zugänglich, weil für das in (3) vorkommende p, das den zur Zeit t erzielten relativen Umsatz der funktionellen Atomgruppen bezeichnet, ein kinetischer Ansatz nicht aufgestellt werden kann, falls nicht speziell der erstgenannte Fall vorliegt.

Natürlich wäre es trotzdem ein unwahrscheinlicher Zufall, wenn die durch (3) dargestellte Molekülgrößenverteilung in irgend einem anderen Fall, speziell unter realen Verhältnissen zutrifft. Zweifellos ist die nach (3) ermittellte Verteilungskurve, die FLORY auch in einigen Diagrammen wiedergibt, in der Regel stark deformiert.

Es scheint nicht uninteressant, zu überlegen, wie groß diese Verzerrung sein dürfte. Daß es sich nicht bloß um eine kleine Korrektur handelt, ist im Hinblick auf Formel (2) klar. Dennoch muß nicht erwartet werden, daß die Verteilungskurve bis zur Unkenntlichkeit verändert ist. Denn es ist jeweils nur ein begrenzter Bereich von Molekülgrößen merklich vertreten, dem ein entsprechend begrenzter „Satz" von Reaktionskonstanten entspricht. Allerdings enthält dieser Satz mit fortschreitender Zeit immer neue Einzelkonstanten k_{ij}. Man kann die mathema-

[5] E. GUTH und H. MARK, Mh. Chem. 65 (1934) 445.

[6] Man muß hierbei die Zeitabhängigkeit von p aus dem Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen entlehnen, dessen Aufstellung gerade in diesem Falle möglich ist.

tische Aufgabe jedoch mittels einer Art Störungsrechnung an ein fingiertes System anschließen, in welchem alle diese Einzelkonstanten gleich k gesetzt sind, wobei $k = k(t)$ eine Funktion der Zeit t allein ist. Dabei ist für $k(t)$ etwa der wahre Wert der zur Zeit t am meisten hervortretenden Einzelkonstante zu nehmen.

Die nähere Durchführung dieses Gedankens würde ergeben, daß man sich an der äußersten Grenze der Anwendbarkeit einer Störungsrechnung befindet — was darauf hinausläuft, daß die nach (3) ermittelten Verteilungen stark, aber nicht bis zur absoluten Unkenntlichkeit deformiert sind.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. Mark für die Anregung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen IV

Von

A. Kailan und F. Hartel

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der Universität Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

I. Einleitung.

Die nachstehenden Versuche[1] schließen sich an die im hiesigen Laboratorium von J. Kohberger[2], O. Stüber[3], S. Barak und H. CH. Hardt[4] über katalytische Anlagerungen von Wasserstoff an Äthylen-Doppelbindungen ausgeführten an. Durch Verbesserungen an der von den Genannten benutzten Versuchsanordnung und der Herstellungsweise der Katalysatoren sollten die Messungen möglichst gut reproduzierbar gemacht werden.

Wie aus dem Nachfolgenden zu ersehen ist, konnte unter bestimmten Bedingungen eine genügende Konstanz der nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Koeffizienten und eine ausreichende Reproduzierbarkeit der mit dem gleichen Katalysator angestellten Messungen erreicht werden.

Dagegen trifft dies im allgemeinen nicht zu bei Verwendung von Katalysatoren, die zwar aus denselben Ausgangsstoffen mit den gleichen Geräten und nach derselben Methode, aber zu verschiedenen Zeiten hergestellt worden waren.

Es war deshalb nötig, die unmittelbar zu vergleichenden Versuchsreichen mit *demselben* Katalysator durchzuführen. Da aber dies für sämtliche Versuche natürlich unmöglich war, wurden mit jedem neu hergestellten Katalysator Vergleichsversuche mit Ölsäure angestellt und weiters auch noch der Hundertsatz zwischen dem Gewicht des ersteren und dem der letzteren ermittelt, bei

[1] Sie sind von F. Hartel ausgeführt worden.

[2] Mh. Chem. **59** (1932) 16—43, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **140** (1931) 444—471.

[3] Mh. Chem. **62** (1933) 90—100, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **141** (1932) 852—862.

[4] Mh. Chem. **58** (1931) 307—368, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **140** (1931) 307—368.

Diese Arbeiten sind im Nachstehenden unter l. c. angeführt.

dem der Höchstwert der monomolekularen Konstanten erhalten wurde.

Diese Werte sind im folgenden zusammen mit einer fortlaufenden Nummer bei dem jeweils verwendeten Katalysator angeführt.

Es wurden die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Öl- und der Zimtsäure sowie einiger Ester dieser Säuren bei 180° gemessen und unter anderem auch Versuche angestellt über den Einfluß des Hundertsatzes des zugesetzten Katalysators, der Menge der zu hydrierenden Substanz, des Druckes und der Temperatur, und zwar sowohl jener, bei der hydriert, als auch jener, bei der der Katalysator reduziert wurde.

Solche Versuche sind teilweise mit den gleichen Substanzen schon in den eingangs erwähnten Arbeiten angestellt worden; es wird daher auf ihre Ergebnisse jeweils Bezug genommen.

II. Herstellung des Katalysators.

Es wurden verwendet: Nickelnitrat [$Ni(NO_3)_2 6H_2O$ rein Kahlbaum].[5] Natriumhydroxyd aus Natrium (reinst, österreichische Heilmittelstelle). Kieselgur mit Salzsäure gereinigt und geglüht (österreichische Heilmittelstelle). Die Kieselgur wurde zuerst je *kg* mit 1300 cm^3 Salzsäure (erhalten aus 300 cm^3 konzentrierter Säure und 1000 cm^3 Wasser), dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet.

Zur Darstellung des Katalysators wurde eine siedende Lösung von 58·1 *g* Nickelsalz ($^1/_5$ Mol.) in 1·5 Liter destilliertem Wasser mit einer gleichfalls siedenden Lösung von 18 *g* Ätznatron in 300 cm^3 destilliertem Wasser gefällt. Dann wurde noch eine Minute lang aufgekocht, hierauf das Nickelhydroxyd eine Stunde lang absitzen gelassen und nach dem Abziehen der darüberstehenden Flüssigkeit dreimal mit kochendem destillierten Wasser durch Aufschlämmen und Absitzenlassen und Abgießen gewaschen.

Schließlich wurde das Nickelhydroxyd mit dem Wasser, in dem es suspendiert war, in einen heizbaren Exsiccator gebracht. (Nicht filtrieren!)

Es ist darauf zu achten, daß Fällen und Auswaschen des Niederschlages in einem Zuge geschehen, da bei längerem Stehen (z. B. über Nacht) ein Teil des Niederschlages kolloidal in Lösung geht.

---

[5] Nickelnitrat reinst (frei von Kobalt) wurde nicht verwendet, da wie Kohberger (l. c.) gezeigt hat, die Geschwindigkeit der katalysierten Hydrierung mit beiden Metallen unter den Versuchsbedingungen fast gleich groß ist. Dagegen fand O. Schmidt [Z. physik. Chem. Abt. A 176 (1936) 237 (im folgenden mit l. c. bezeichnet)] bei seinen bei 20° C ausgeführten Hydrierungen von Verbindungen olefinischer Doppelbindung in 0·18 molaren holzgeistigen Lösungen mit Kobalt 3—44 mal größerer Halbierungszeiten — also ebenso viel mal kleinere monomolekulare Konstanten — als mit Nickel; so waren diese Verhältniszahlen bei Ölsäure 39, bei ölsaurem Äthyl 19, bei zimtsaurem Äthyl 32.

Die erforderliche Menge Kieselgur (meist kamen 4 Teile Kieselgur auf einen Teil Nickel) wurde nun zum Niederschlag in den Exsiccator gegeben, das Wasser durch Erhitzen und Evakuieren verdampft und der Rückstand getrocknet.

Da die Suspension beim Eindampfen stark stößt, kann dies nicht in einer im Exsiccator stehenden Schale geschehen, sondern nur im gut gereinigten Exsiccator selbst. (Schliff nicht einfetten!)

Hierauf wurde die Substanz in einer Achatschale gepulvert, in zwei Liter kochendes destilliertes Wasser geschüttet und darin noch fünf Minuten lang gekocht, absitzen gelassen, die Flüssigkeit dekantiert und die zurückbleibende Suspension wieder im Vakuumexsiccator eingedampft und getrocknet.

Dieser Vorgang (Pulvern, Aufschlämmen, Absitzenlassen, Dekantieren, Trocknen und wieder Pulvern) wurde immer zweimal wiederholt.

Danach wird ein feines grünes homogenes Pulver erhalten, das zur Reduktion in ein mit einem elektrisch heizbaren Mantel umgebenes Rohr gebracht und *so* beiderseits mittels Pfropfen aus Glaswolle fixiert wurde, daß bei horizontaler Lage des Rohres oberhalb der Substanz im Rohr noch ein Zwischenraum bleibt.

Dann wurde das Rohr in einen Heizmantel eingeführt, der beiderseits noch mindestens 10 *cm* über die Glaswollpfropfen reichte und in einem Winkel von etwa 10° geneigt in ein Stativ eingespannt.

Die Enden des Glasrohres waren mit einfach durchbohrten Korkpfropfen verschlossen; beim oberen Ende wurde Wasserstoff eingeleitet, am unteren ein Blasenzähler angebracht.

Der einer Bombe entnommene Wasserstoff ging, bevor er in das Reduktionsrohr trat, durch eine Kaliumpermanganat- und eine alkalische Pyrogallollösung sowie einen mit Calciumchlorid beschickten Trockenturm.

Vor Beginn der Reduktion wurde die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt und dann der Gasstrom auf zwei Blasen je Sekunde eingestellt.

Darauf wurde die Temperatur im Reduktionsrohr durch Einschalten des Stromes über einen Rheostaten im Verlauf einer Stunde auf 550° gebracht und über Nacht konstant erhalten.

In dem herausragenden Teil des Rohres setzt sich vor dem Blasenzähler ein Teil des bei der Reduktion entstandenen Wassers ab.

Nach Erhitzen über Nacht wurde der elektrische Strom abgestellt und der Rohrinhalt im Wasserstoffstrom abkühlen gelassen.

Der so hergestellte Katalysator wurde im Exsiccator bei Atmosphärendruck aufbewahrt.

Dieser Katalysator sowie alle Zwischenprodukte sind gegen Vergiftungen äußerst empfindlich. Die Herstellung darf daher nicht im allgemeinen Arbeitsraum, dessen Luft fast immer schwefelwasserstoffhältig ist, erfolgen. Der Vakuumexsiccator darf nicht mit Gummi-, sondern muß ebenso wie das Reduktionsrohr mit Korkstopfen verschlossen werden. Auch darf beim Arbeiten kein Gummiwischer benützt werden.

Daß trotz aller Vorsicht gelegentlich bei einem Katalysator die Additionsgeschwindigkeit auffallend klein war, beweist dessen besondere Empfindlichkeit.

Dieser Arbeitsvorgang entspricht im wesentlichen den Vorschriften von Fräulein HARDT (l. c. S. 313). Die kleinen Abänderungen erfolgten aus nachstehenden Gründen:

Die Ursache davon, daß Katalysatoren, die nach der gleichen Methode hergestellt waren, verschiedene Aktivitäten zeigten, kann zu suchen sein:

1. Im verschiedenen Reinheitsgrad der Ausgangsprodukte.
2. In der Herstellung des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches.
3. Im Reduktionsvorgang.

Um Punkt 1 auszuschalten, wurde auf einmal so viel von den Ausgangsstoffen beschafft als für eine Reihe von Katalysatorherstellungen genügte.

Um einen etwaigen Einfluß des Reduktionsvorganges festzustellen, wurden in einigen Fällen Katalysatoren bis zur Reduktion fertiggestellt, dann halbiert und jeder Teil bei derselben Temperatur gesondert reduziert. Die beiden Katalysatoren zeigten in jedem Falle hinsichtlich Aktivität und maximaler Wirksamkeit vollkommene Übereinstimmung, woraus ersichtlich ist, daß die Ursache des verschiedenen Wirkungsgrades nicht im Reduktionsvorgang zu suchen ist.

Da somit Punkt 1 und 3 wegfallen, kann nur bei der Herstellung des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches eine Beeinflussung des Katalysators stattfinden. Durch die Luft des Laboratoriums, die bei diesem Arbeitsgang längere Zeit mit den Zwischenprodukten in Berührung kommt, wird der Katalysator teilweise vergiftet und zeigt dann verschiedene Aktivität.

Es wurden daher alle Vorsichtsmaßnahmen bei der Herstellung des zu reduzierenden Gemisches erweitert, während die Reinigungsapparatur für Wasserstoff vereinfacht werden konnte.

So wurde die im Wasser suspendierte Mischung von Nickelhydroxyd und Kieselgur nicht filtriert oder abgenutscht (Kohberger l. c. S. 449), sondern absitzen gelassen und dann die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen, um den Katalysator möglichst vor der Luft des Arbeitsraumes zu schützen.

Aus demselben Grunde wurde auch nicht im Trockenschrank, sondern im Vakuumexsiccator getrocknet.

Ferner wurde das Zerreiben, Aufschlämmen und Trocknen des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches nicht wie von Fräulein Hardt (l. c. S. 312) zweimal, sondern dreimal vorgenommen, um das Gemisch möglicht homogen zu machen.

Bei der Reduktion wurde der Wasserstoff zur Reinigung durch eine alkalische Pyrogallol- und eine Kaliumpermanganatlösung geleitet und mit Calciumchlorid getrocknet, wodurch die komplizierte Apparatur, insbesondere der Verbrennungsofen mit

den erhitzten Kupferspänen weggelassen werden konnte. In zwei Parallelversuchen wurde festgestellt, daß beide Reinigungsmethoden gleich wirksam sind. (Die diesbezüglichen Tabellen sind im Abschnitt „Verschiedene Nickelkonzentrationen im Katalysator" angeführt.)

Ein nochmaliges Reduzieren des Katalysators einige Tage nach dessen Herstellung beeinflußt die Aktivität nicht, wie durch Versuche festgestellt werden konnte.

Ebensowenig wurde sie durch Schütteln des Reduktionsrohres während der ganzen Zeit der Reduktion geändert.

III. Durchführung der Hydrierung.

Die Apparatur zur Durchführung der Hydrierung und zur Messung des verbrauchten Wasserstoffs blieb fast unverändert (HARDT l. c.), nur wurde durch Tiefersetzen der Meßbürette das Arbeiten mit deren ganzem Meßbereich ermöglicht (vgl. Abb. S. 334).

In eine 200 cm^3 fassende Schüttelbirne aus Jenaer Glas werden die erforderlichen Mengen Katalysator und die zu hydrierende Substanz eingewogen, dann der Hals der Schüttelbirne mit Glycerin befeuchtet und ein vorher im Vakuum mit heißem Vaselin getränkter Vakuumschlauch angeschlossen, die ganze Apparatur bis 150 *mm* Quecksilberdruck evakuiert, der Hahn zur Wasserstrahlpumpe geschlossen und durch Öffnen des Reduzierventiles der Wasserstoffdruck auf 1100 *mm* erhöht.

Der gleiche Vorgang (Evakuieren auf 150 *mm* und Wiederfüllen auf 1100 *mm*) wurde viermal wiederholt.

Bei stärkerem Evakuieren (unter 150 *mm*) gibt der Katalysator Wasserstoff in Blasen ab, wodurch seine Wirksamkeit beeinträchtigt wird.

So wurde für die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, BRIGGSche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^5$ der Ölsäure mit dem Katalysator Nr. 22 statt 1150, nachdem er 15 Minuten unter 12 *mm* Quecksilberdruck belassen worden war, nur mehr 533 gefunden.[6]

[6] Frl. HARDT und ihre Vorgänger haben den Katalysator vor Beginn der Messungen stets einige Minuten unter einem Drucke von 10 *mm* belassen. Trotzdem haben sie und KOHBERGER kaum niedrigere Werte gefunden als hier bei Verwendung gleich großer Mengen der zu hydrierenden Substanz (17—20 *g*) beobachtet wurden. Die Werte von STÜBER sind allerdings niedriger, doch rührt dies davon her, daß sein Nickel-Kieselgurkatalysator nur bei 300—320° reduziert worden ist. Der Einfluß der Herabsetzung des Druckes von 150 auf 10—12 *mm* muß daher im allgemeinen nur gering sein, jedenfalls kleiner als hier in einem Einzelfall beobachtet worden ist.

Nach fünfmaligem Evakuieren auf 150 *mm* Quecksilberdruck und wieder Auffüllen auf 1100 *mm* sind, wenn man die durch die Adsorption bewirkte Verlangsamung der Abnahme vernachlässigt, nur mehr $\left(\frac{150}{1100}\right)^5$, das sind 0·0047 % Luft in der Apparatur, die vernachlässigt werden können.

Dann wurde die Birne in den bereits erwärmten auf der Schüttelmaschine montierten Ofen eingeführt. Nach 15 Minuten

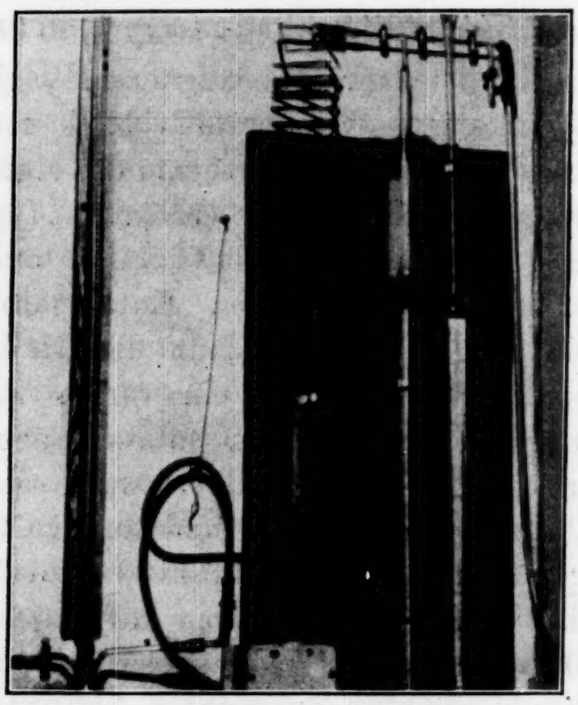


Fig. 1.

haben die Birne und deren Inhalt die erforderliche Temperatur — durchwegs 180°, wo nichts anderes angegeben ist — angenommen. Nun wurde der Wasserstoffdruck genau eingestellt und 15 Sekunden vor Beginn der Ablesung der Motor der Schüttelmaschine eingeschaltet und diese auf eine Tourenzahl von 200 je Minute eingestellt. Diese Zeitspanne genügt, um den Katalysator in der Substanz zu verteilen. Die während dieser Zeit addierte Wasserstoffmenge kann vernachlässigt werden.

Die Ablesung des Standes im Meßgefäß und das Nachfüllen von Wasserstoff geschah wie bei HARDT (l. c. S. 309) angegeben ist.

Es wurde fast durchwegs mit 10 *g* Substanz gearbeitet. Dadurch, sowie durch Erweiterung des Meßbereiches der Bürette, konnten die meisten Hydrierungen in einem Zuge durchgeführt

werden, wodurch der von HARDT (l. c. S. 310) beschriebene Ausgleich der Sperrflüssigkeit und die damit verbundenen Fehlerquellen vermieden wurden.

Wo ein solcher Ausgleich dennoch notwendig war (z. B. bei Estern mit hoher Jodzahl oder beim Arbeiten bei vermindertem Druck) wurde während der Ausgleichszeit nicht geschüttelt und, um ein Ansteigen der Temperatur zu verhindern, der Heizstrom etwa $^1/_2$ Minute abgeschaltet.

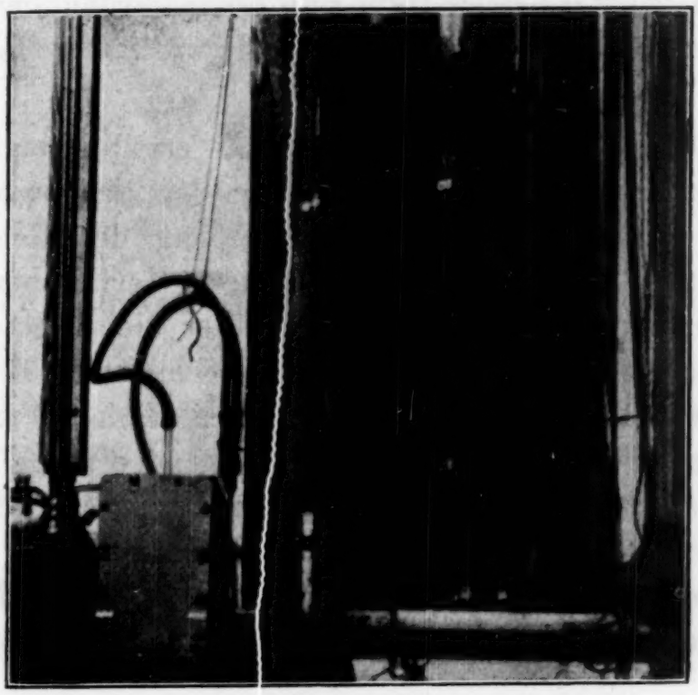


Fig 2.

Um zu untersuchen, ob eine besondere Reinigung des zur Hydrierung verwendeten Bombenwasserstoffes einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, wurden zwei Parallelversuche angestellt, von denen unter sonst gleichen Bedingungen der bei dem einen verwendete Wasserstoff mit einer Reinigungsapparatur, wie sie H. CH. HARDT zur Reduktion des Katalysators verwendete, gereinigt wurde, bei dem anderen dagegen nicht.

Es zeigte sich, daß die Anfangswerte der Koeffizienten in beiden Fällen gleich waren, im Laufe der Hydrierung aber bei dem Versuche mit der Reinigungsapparatur sanken, und zwar von anfänglich 984 nach 20 Minuten auf 620 (Katalysator Nr. 2).

Das erklärt sich damit, daß die Reinigungsapparatur nicht ganz luftfrei war (Evakuieren war wegen des bis zur dunklen

Rotglut erhitzten Glasrohres nur im beschränkten Maße möglich) und sich daher in der Schüttelbirne Luft ansammelte. Dementsprechend stieg auch nach zweimaligem Evakuieren und Wiederfüllen mit Wasserstoff die Hydrierungsgeschwindigkeit stark an und die in 5 Minuten aufgenommene Wasserstoffmenge war fast gleich mit der des Parallelversuches bei gleich weit fortgeschrittener Hydrierung.

Daher wurde bei der Hydrierung von einer besonderen Reinigung des Wasserstoffs abgesehen. Ebenso konnte auch das von H. Ch. Hardt vorgeschaltete Chlorcalciumrohr, wie Parallelversuche zeigten, durch ein mit Watte gefülltes Rohr ersetzt werden.

Bei Durchführung der Messungen ergab meist der erste nach 5 Minuten abgelesene Wert eine von den übrigen abweichende Konstante, was aus der Art der Einleitung der Reaktion (Anlassen der Schüttelmaschine und dadurch Vermischen der Komponenten) erklärlich ist. Es wurden daher die Konstanten meist erst von dieser ersten Bestimmung ab gerechnet. Sie zeigten in der Regel einen zuerst fallenden und nach Addition von 50—60% des addierbaren Wasserstoffes wieder steigenden Gang. Doch überschritten die größten Abweichungen vom Mittelwerte niemals 10%.

Beim Arbeiten mit größeren Mengen Substanz (17 *g* und 20 *g*), ferner kleinen Mengen Katalysator und bei hohen Hydrierungstemperaturen (240°) war der Gang durchwegs fallend, bei

Mittelwerte der $k_m \cdot 10^5$ bei wechselnder Menge Katalysator.

% Katalysator . . .	0·6	1·0	1·5	2	2·5	3	4
Katalysator 2 . . .	132	282	578	746	845 875	978 981	1150
Katalysator 5 . . .				307			987
Katalysator 6 . . .							
Katalysator 22 . . .				471		**1150**	972
Katalysator 3 . . .							701
Katalysator 16 . . .						711	
Katalysator 21 . . .							
Katalysator 17 . . .							830
Katalysator 15 . . .						605	
Katalysator 14 . . .							637

Estern mit hoher Hydrierungsgeschwindigkeit und beim Arbeiten mit kleinen Mengen Substanz (5 *g* und 7 *g*) steigend.

Einige Messungen mit Ölsäure und Estern wurden bis zum praktischen Aufhören der Wasserstoffaufnahme geführt, ohne daß diese innerhalb der möglichen Versuchsfehler die für die Doppelbindung berechnete Menge überschritten hätte. Dagegen konnte Frl. HARDT (l. c. S. 322/3) bei einem allerdings wesentlich länger — nämlich durch 28 Stunden — fortgesetzten Versuch, wie dort erwähnt, mit 20 *g* Ölsäure und schließlich 4 *g* Nickelkieselgurkatalysator eine Überschreitung um 180 cm^3 Wasserstoff — nicht 190 cm^3, wie es dort infolge eines Druckfehler heißt — wahrnehmen.

IV. Die verschiedenen Einflüsse auf die Hydrierungsgeschwindigkeit.

1. Der Einfluß der Menge des Katalysators.

Die Menge des zugesetzten Katalysators, der aus 20 % Nickel und 80 % Kieselgur bestand, wurde bei verschiedenen Katalysatoren von 0·6 % bis 16 % der verwendeten Menge Ölsäure verändert.

Dabei stiegen die Mittelwerte k_m der Koeffizienten mit der Menge des Katalysators zunächst an, erreichten einen Höchstwert und sanken dann wieder, aber nicht unter die Hälfte der

Die Höchstwerte sind fettgedruckt.

5	6	7	8	9	10	12	14	15	16 %
1190	904	882		725					
	1060		**1340**	1090	1030	811			
839			1220		**1300**	**1300**	1100		1060
858		763			736				
783									
780	754	706							
769									
786									
778		723			591				
501					**729**			586	
1040					826				
850		745							
1008		977							

Höchstwerte. Der Hundertsatz, bei dem letztere lagen, war von der Menge der zu hydrierenden Substanz unabhängig.

Das Vorhandensein eines solchen Höchstwertes bei der Hydrierung der Ölsäure mit einem Nickel-Kieselgur-Katalysator wurde schon von H. Ch. Hardt (l. c. S. 321) beobachtet; sie fand es bei $2^1/_2$% Katalysator. Hier dagegen wurde mit zehn verschiedenen, aber auf scheinbar gleiche Weise hergestellten Proben des Nickel-Kieselgur-Katalysators der Höchstwert nur in einem Falle ähnlich wie von H. Ch. Hardt nämlich bei 3%, in sechs Fällen dagegen bei 5%, in einem bei 8% und in zwei bei 10% gefunden.

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung S. 336 u. 337 ersichtlich ist, schwanken die so erhaltenen Höchstwerte der $k_m \cdot 10^5$ zwischen 729 und 1340.

Es wurden auch Messungen mit 5 *g* Olivenöl mit einem Katalysator (6) angestellt, der mit 10 *g* Ölsäure bei 10% den Höchstwert $k_m \cdot 10^5 = 1300$ gezeigt hatte. Mit 6%, 10%, 14%, Katalysator wurde $k_m \cdot 10^5 = 2460$, 3220, 1680 gefunden, also der Höchstwert wie bei Ölsäure bei 10%.

Die absolut hohen Werte sind einerseits durch die höhere Hydrierungsgeschwindigkeit des Olivenöls, andererseits durch Verwendung einer kleineren Menge Substanz (5 *g* statt 10 *g*) erklärlich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

Die hier benützten Katalysatoren waren vor ihrer Verwendung nicht vor der Berührung mit Luft geschützt, daher alle mehr oder minder leicht vergiftet. Wenn sie nun durch Abgabe von solchem Gift — etwa Spuren von Schwefelwasserstoff — (von weniger aktiven Stellen, sodaß eine merkliche Vergrößerung ihrer Wirksamkeit nicht eintrat), an das Substrat dessen Hydrierung verzögern konnten, so mußte dieser Einfluß mit der Zunahme der verhältnismäßigen Menge des Katalysators steigen und der durch letztere sonst bewirkten Vergrößerung der Hydrierungsgeschwindigkeit entgegenwirken, so daß dann tatsächlich diese bei einem bestimmten, mit dem Vergiftungsgrad des Katalysators wechselnden Hundertsatz des letzteren einen Höchstwert haben mußte. Dann aber sollte man erwarten, daß besonders wenig vergiftete, also besonders wirksame Katalysatoren erst bei einem besonders hohen Hundertsatz ihren Höchstwert erreichen und dieser natürlich auch besonders hoch liegt. Indessen wird der höchste Höchstwert ($1340 \cdot 10^{-5}$) schon bei 8% mit einem Kataly-

sator (5) erreicht, der bei 2% wesentlich schwächer war als die Katalysatoren 2 und 22, die doch schon bei 5% bzw. 3% ihre Höchstwerte hatten; andererseits erreicht der bei 5% unwirksamste Katalysator 21 erst bei 10% seinen Höchstwert, der tiefer liegt als die Höchstwerte aller anderen hier untersuchten Katalysatoren.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe des optimalen Hundertsatzes des Katalysators und seiner verhältnismäßigen Wirksamkeit bei niedrigeren Hundertsätzen läßt sich also nicht erkennen. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß die erwähnten leichten Vergiftungen hier eine Rolle spielen.[7]

Sieht man von dieser Erklärungsmöglichkeit ab, dann könnten solche Höchstwerte wohl nur so zustande kommen, daß bei größeren Katalysatormengen ein teilweises Zusammenballen des Katalysators stattfindet, so daß ein Teil der aktiven Stellen mit dem Katalysator selbst bedeckt und so eine Berührung mit der zu hydrierenden Substanz verhindert wird.

2. Der Einfluß der Menge der zu hydrierenden Substanz.

Es wurden verschiedene Mengen Ölsäure mit dem bei 10 *g* zur Erreichung des Höchstwertes notwendigen Hundertsatze *(H)* Katalysator hydriert.

1. Katalysator Nr. 6, H = 10%.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
5 *g*	1610
7 „	1350
10 „	1300
20 „	510

2. Katalysator Nr. 5, H = 8%.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
5 *g*	1610
10 „	1340
20 „	528

3. Katalysator Nr. 2, H = 5%.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
10 *g*	1190
20 „	464

4. Katalysator Nr. 1.

Der Höchstwert wurde nicht bestimmt. Es wurden 2·5% Katalysator verwendet.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
10 *g*	1030
20 „	435

[7] Andere Autoren finden steigende Hydrierungsgeschwindigkeiten mit steigenden Katalysatormengen (vgl. die diesbezüglichen Angaben im Schrifttum bei Hardt l. c. S. 320). Auch für 0·23 bzw. 0·005 molare weingeistige *Lösungen* von zimtsaurem Äthyl finden Schwab und Rudolph (Z. physik. Chem. B. 12 (1931) 427) bzw. Schwab und Brennecke (Z. physik. Chem. B. 24 (1933) 393) bei 25° bzw. 25—50°, wenn auf 1·2—9·6 *g* Ester 0·42 - 1·1 *g* Ni = 35—11% bzw. auf 0·96 *g* Ester 0·55—1·27 *g* Ni = 57—132% kamen, die Hydrierungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Vergiftung durch den Ester der anwesenden Nickelmenge proportional.

Die hier und die von Frl. HARDT (l. c. 333/4) mit 20 *g* Ölsäure gefundenen Werte für k_m stimmen gut überein. Frl. HARDT fand mit durchwegs 2 *g* eines wie hier bei 550° reduzierten 20 % igen Nickelkieselgurkatalysators $k_m \cdot 10^5$ zwischen 436 und 556, im Mittel 478, während hier mit den jeweiligen optimalen Katalysatormengen 464, 510, 528, im Mittel also 501 gefunden wurde. Mit 17 *g* Ölsäure und 0·5 *g* eines bei 360° reduzierten gleichfalls 20%igen Nickelkieselgurkatalysators fand KOHBERGER (l. c.) 616, STÜBER (l. c.) mit dem gleichen, aber nur bei 300—320° reduzierten Katalysator 391. Die höheren Werte KOHBERGERS erklären sich daraus, daß er seine Messungen nur bis zu einem geringeren Umsatz fortgesetzt hat als dies hier und bei Frl. HARDT geschehen ist und die Koeffizienten, wie bemerkt, bei Hydrierung von 17 bis 20 *g* Ölsäure unter den vorliegenden Versuchsbedingungen sinken.

Die „k_m"-Werte werden bei Vergrößerung der Menge der zu hydrierenden Substanz bei gleich großem Reaktionsgefäß kleiner.

Wie schon erwähnt, zeigen die monomolekularen „Konstanten" bei einer kleineren Menge Ölsäure (5 *g* und 7 *g*) einen durchwegs steigenden, bei 10 *g* praktisch keinen, bei 20 *g* in Übereinstimmung mit den Messungen von H. CH. HARDT (l. c. S. 315) einen fallenden Gang.

Es wurden daher alle Messungen (soweit nichts anderes vermerkt ist) mit 10 *g* Substanz durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Größe und des Ganges der monomolekularen Koeffizienten vom Füllungsgrad des Reaktionsgefäßes kann man sich wie folgt erklären: Je geringer dieser Füllungsgrad ist, desto feiner verteilt sind bei gleichbleibender Schüttelgeschwindigkeit Katalysator und Substanz, desto rascher und stärker wird daher die Adsorption vor sich gehen und desto größere Geschwindigkeitskonstanten werden gefunden werden.

Andererseits wird, je geringer dieser Füllungsgrad ist, desto geringer bei gleichbleibendem Wasserstoffdruck die absolute Menge und damit der Partialdruck und die Wirkung bei der Reaktion entstehender, bei der Reaktionstemperatur gasförmiger Katalysatorgifte sein. Wenn nun, wie einige Forscher annahmen, ohne Störung der Reaktionsverlauf — wenigstens so lange genügend Substrat vorliegt und der Wasserstoffdruck konstant erhalten wird — der einer Reaktion nullter Ordnung ist und ein annähernd monomolekularer Verlauf nur vorgetäuscht wird durch allmähliges Unwirksamerwerden des Katalysators durch die er-

wähnten Gifte, so werden, wenn diese in besonders geringer bzw. großer Menge entstehen, die monomolekularen Koeffizienten noch immer steigen bzw. sogar fallen.

Wenn aber ohne Störungen ein monomolekularer Verlauf beobachtet wurde, so kann man sich das Ansteigen der monomolekularen Konstanten nur durch ein Wirksamerwerden des Katalysators — etwa durch eine Art „Formierung" — im Reaktionsverlauf vorstellen, das bei geringem Füllungsgrad gegenüber der Wirkung der entstehenden Gifte überwiegt, während bei größerem Füllungsgrad letztere überwiegt.

Diese Erwägungen sind unabhängig davon, ob der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Hydrierung oder die Diffusion ist.

3. Der Einfluß des Wasserstoffdruckes.

Es wurden Messungen zwischen 0·5 und 1·5 Atmosphären vorgenommen, und zwar bei $A/_2$ mit 8% des Katalysators 5 (Höchstwert mit Ölsäure bei 1 Atmosphäre (p) mit gleichfalls 8% $k_m \cdot 10^5 = 1340$), bei den übrigen Versuchsreihen wurden 10% des Katalysators 6 verwendet, nur bei $A/_3$ und $B/_3$ bloß 0·5 g auf 17 g zu hydrierende Substanz = 3%. Mit 10 g Ölsäure bei $p = 1{\cdot}00$ hatten 1 g = 10% dieses Katalysators Nr. 6 den Höchstwert $k_m \cdot 10^5 = 1300$ ergeben.

Neben den gemessenen Konstanten sind die aus den bei $p = 1{\cdot}00$ gefundenen unter Annahme einer Proportionalität mit den Potenzen 1·5, 2, 2·5 des Drucks berechneten angegeben. Ferner ist unter P gef. diejenige Potenz angeführt, der das gefundene Meßergebnis entspricht.

Unter A bzw. Kat. sind die Mengen der zu Versuchsbeginn vorhandenen zu hydrierenden Substanz bzw. des Katalysators in Grammen angegeben.

A) Versuche mit Ölsäure.

1. A = 10, $Kat._6 = 1{\cdot}0$.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	301	463	335	237	2·15
0·75	579	870	751	653	2·92
1·00	1340	1340	1340	1340	—
1·25	1780	1871	2100	2341	1·28
1·50	2680	2462	3020	2693	1·71

2. A = 10, Kat.$_5$ = 0·8.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	254	459	325	230	2·35
0·75	541	844	732	633	3·05
1·00	1300	1300	1300	1300	—
1·25	1910	1817	2030	2271	1·63
1·50	2750	2388	2920	3583	1·85

3. A = 17, Kat.$_6$ = 0·5.

Druck in *mm* Hg	Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
			1·5	2	2·5	
360	0·474	130	243	167	115	2·34
560	0·737	287	471	404	347	3·13
760	1·00	744	744	744	744	—
1160	1·52	1550	1403	1734	2141	1·74

B) Versuche mit Olivenöl.

1. A = 10, Kat.$_6$ = 1·0.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	453	502	355	251	1·65
1·00	1420	1420	1420	1420	—
1·25	2390	1985	2210	2481	2·33

2. A = 5, Kat.$_6$ = 0·5.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	975	1138	805	569	1·72
1·00	3220	3220	3220	3220	—
1·25	4760	4500	5031	5625	1·75
1·50	6760	5916	7245	8873	1·83

3. A = 17, Kat.$_6$ = 0·5.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	208	279	198	140	1·92
1·00	790	790	790	790	—
1·50	1840	1451	1780	2177	2·08

Bei Ölsäure steigen die „k"-Werte bei Drucken unter bzw. über einer Atmosphäre etwas rascher bzw. langsamer als mit der 2. Potenz des Druckes; beim Olivenöl ist es umgekehrt. Nur bei $B/_2$ werden auch für $p = 1{\cdot}25$ und $1{\cdot}50$ Potenzen gefunden, die etwas unter 2 liegen ($1{\cdot}75$ und $1{\cdot}83$). Doch bleiben sie sowohl hier als auch bei der Ölsäure außer bei $A/_1$ ($1{\cdot}28$) stets größer als $1{\cdot}5$. Letzteren Wert hatten ungefähr THOMAS [8] mit Olivenöl zwischen $p = 608$ und 1444 *mm* und KOHBERGER [9] zwischen $p = 760$ und 1160 *mm* mit Olivenöl, Ölsäure und ihrem Äthylester gefunden; während zwischen $p = 360$ und 760 *mm* KOHBERGER beobachtet hatte, daß die „Konstanten" annähernd mit der *ersten* Potenz des Wasserstoffdruckes zunehmen.

Als Ergebnis der vorliegenden Versuche wird man wohl durchwegs eine Zunahme annähernd mit der zweiten Potenz des Wasserstoffdrucks annehmen können. Denn für Ölsäure ergibt sich als Mittel von 11 Bestimmungen $2{\cdot}19$, für Olivenöl als Mittel von 7 Bestimmungen $1{\cdot}90$ und das Mittel aller 18 Bestimmungen ist $2{\cdot}08$.

E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITCH [10] fanden, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten mit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes zunimmt, nur bei besonders niederen Katalysatorkonzentrationen ($0{\cdot}01$—$0{\cdot}02\,\%$) langsamer, bei ungesättigten Alkoholen und ungesättigten Säuren — also Verbindungen, die noch eine zweite Gruppe haben, die Affinität zum Nickel besitzt — aber rascher.

Auch im vorliegenden Falle zeigen sich zwischen Ölsäure und Olivenöl, wie erwähnt, Unterschiede, die aber die möglichen Versuchsfehler kaum überschreiten. Jedenfalls spielt der Reinheitsgrad des Katalysators eine große Rolle, wie die starken Schwankungen der hier erhaltenen Werte und das teilweise abweichende Ergebnis gegenüber den Befunden von THOMAS und KOHBERGER zeigen.

Sollte trotz den nicht unerheblichen Abweichungen tatsächlich die Hydrierungsgeschwindigkeit genau mit dem Quadrat

---

[8] Journ. Soc. Chem. Industry, London **39 T** (1920) 10.

[9] l. c.

[10] Proc. Roy. Soc. London **100 A** (1921) 240. G. M. SCHWAB und W. BRENNECKE (l. c. S. 394/5) fanden die Geschwindigkeit der durch Nickel katalysierten Hydrierung von $0{\cdot}05$ molaren weingeistigen Lösungen von zimtsaurem Äthyl bei 25° zwischen 200 und 700 *mm* sogar unabhängig vom Wasserstoffdruck.

des Wasserstoffdrucks ansteigen und wollte man daraus auf den Verlauf der Reaktion schließen, trotzdem sie ja eine solche im heterogenen System ist, so müßte man annehmen, daß entweder je zwei Wasserstoffmolekeln oder — wegen $c_{H_2} = k c_H^2$ [11] — je vier Wasserstoff-Atome (oder auch -Ionen) gleichzeitig reagieren.

4. Der Einfluß der Hydrierungstemperatur.

Bei diesen mit Ölsäure ausgeführten Versuchsreihen, wurde der vor dem elektrisch geheizten Schüttelofen eingeschaltete Widerstand so eingestellt, daß die gewünschte Temperatur nur um wenige Grade unter- bzw. überschritten wurde.

Unter 80° zeigte sich keine merkliche Wasserstoffaufnahme.

Bei 240° war der Gang der Konstanten stark fallend.

Innerhalb dieses Bereiches stiegen die „k"-Werte mit der Temperatur anfangs an, erreichten bei 180—200° den Höchstwert, um dann wieder zu fallen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Temperatur in Celsiusgraden	Katalysator Nr. 6 (10 % Höchstwert bei 180° $k_m \cdot 10^5 = 1220$) $k_m \cdot 10^5$	Katalysator Nr. 5 (8 % Höchstwert bei 180° $k_m \cdot 10^5 = 1340$) $k_m \cdot 10^5$
80	48	—
100	377	362 (23)
120	737	686 (72)
140	964	1010 (133)
160	1070	1110 (150)
180	1220	1340 (391)
200	1210	1340
220	1190	—
240	—	932 [12]

Darin sind eingeklammert die Mittelwerte angeführt, die O. Stüber (l. c. S. 854) mit 17 g Ölsäure und 0·5 g eines bei 300° reduzierten 20 %igen Nickel-Kieselgurkatalysators gefunden hatte. Sie sind, wie man sieht, namentlich bei den tieferen Temperaturen viel tiefer als die jetzt beobachteten. Dies rührt hauptsächlich davon her, daß Stüber für eine größere Menge Ölsäure (17 g gegen 10 g hier) eine verhältnismäßig geringere Menge (3 % gegen 8 % hier) eines bei niedrigerer Temperatur reduzierten, daher

[11] Vgl. die Ausführungen des einen von uns in der Arbeit mit Kohberger l. c. S. 444—446).

[12] Mit 5 % des Katalysators 3 wird (Nr. 108) sogar nur $k_m \cdot 10^5 = 526$ gefunden.

weniger wirksamen (vgl. den nächsten Abschnitt) Katalysators verwendet hat.

Auffallend ist die sehr starke Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten zwischen 80° und 100°; sie entspricht der für eine chemische Reaktion zu erwartenden. Dagegen sind die Zunahmen zwischen 100° und 140° verhältnismäßig so gering, daß man annehmen könnte, daß hier nur die Diffusionsgeschwindigkeit, für die wenigstens in wäßriger Lösung bekanntlich Temperaturkoeffizienten von 2—4% je Grad gefunden werden, gemessen wird. Indessen fanden Edw. B. Maxted und V. Stone [13], daß sich bei 20°, 40°, 60° die Geschwindigkeitskonstanten der durch Platin katalysierten Reduktion von Croton-, Öl- bzw. Benzoesäure wie 7·8 : 11·3 : 14·8, 4·1 : 7·25 : 10·8 bzw. 0·2 : 0·65 : 1·50 verhalten, also wenigstens bei Croton- und Ölsäure ähnlich langsam zunehmen wie dies hier zwischen 100° und 140° beobachtet worden ist. Trotzdem nehmen die Autoren an, daß der geschwindigkeitsbeeinflussende Vorgang hier die chemische Reaktion ist, berechnen die scheinbaren Aktivierungswärmen E, die sich z. B. zwischen 20° und 60° zu 3100, 4600 bzw. 9700 Kalorien ergeben und bemerken: „Diese Werte von E sind zwar für eine chemische Reaktion klein und wahrscheinlich zusammengesetzt; sie zeigen aber, daß die Aktivierungsenergie mit der Schwierigkeit der Hydrierung zunimmt."

Zwischen 140° und 180° betragen aber hier die Zunahmen im Mittel nicht einmal $1^1/_2$% je Grad, sind also auch für eine Diffussionsgeschwindigkeit klein, stimmen aber ungefähr mit dem von Armstrong und Hilditch [14] in diesem Temperaturbereich bei der katalysierten Hydrierung von zimtsaurem Äthyl beobachteten Temperaturkoeffizienten von 20% je 10° überein.

Da indessen eine Temperaturerhöhung über 200° hinaus sogar eine Abnahme der k-Werte bewirkt, so muß muß man an geschwindigkeitsbeeinflussende Vorgänge denken, die einen negativen Temperaturkoeffizienten haben, bzw. an eine Gegenreaktion. Schon P. Sabatier bemerkt [15] bezüglich der Hydrierung von organischen Verbindungen in Dampfform mit Nickel: „. . . Temperaturerhöhung wirkt bis zu einer gewissen Grenze reaktionsbeschleunigend . . . Jenseits dieser Grenze ändert sich der Vorgang vom Grunde auf und kann sich vollkommen umkehren. So ist

[13] J. chem. Soc. London **1934** 26, zit. nach Chem. Zbl. I (1933) 1935.
[14] Proc. Roy. Soc. London **100 A** (1921) 240.
[15] Die Katalyse, übersetzt von H. Finkelstein, Leipzig 1914, S. 54.

z. B. die Hydrierung des Benzols mit Nickel schon bei 70° ausführbar; mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, erreicht ein *Maximum bei 180—200°*" (also ebenso wie im vorliegenden Fall) „um dann wieder zu sinken bis bei 300° die Reaktion ganz aufhört. Bei dieser Temperatur zerfällt umgekehrt das Zyklohexan in Benzol und Methan".

Auch O. SCHMIDT[16] beobachtete Störungen bei Temperatursteigerungen schon von 20° auf 40°, so daß er z. B. für die Hydrierung von Acrylsäuremethylester an Kobalt bei 40° eine 13mal größere Halbwertszeit fand als bei 20°.

Im vorliegenden Falle kann allerdings eine etwaige Gegenreaktion, also eine Dehydrierung, die zu einem Gleichgewicht geführt hätte, noch nicht wesentlich dazu beigetragen haben, daß bei 240° niedrigere k-Werte gefunden werden als bei 180° oder 200°. Denn in den beiden bei 240° ausgeführten Versuchsreihen sind sie schon bei geringfügigem Umsatz niedriger als bei 180° bis 200° und es sinken bei Nr. 107 die von 12%igem Umsatz abgerechneten $k \cdot 10^5$ nur von 1160 bei 23%igem auf 944 bei 51%igem und auf 867 bei 64%igem Umsatz, bei Nr. 108 aber sinken die von Versuchsbeginn ab gerechneten $k \cdot 10^5$ von 669 bei 26%igem nur auf 534 bei 51%igem, auf 504 bei 65%igem und auf 500 bei 76%igem Umsatz.

Die Erklärung für den bekannten Rückgang der Hydrierungsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerungen über 180—200° gibt H. S. TAYLOR[17], der ausführt: „. . . dieser Temperaturkoeffizient setzt sich zusammen aus dem Einfluß *a)* der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, *b)* dem Ausmaß der Komplexbildung zwischen Nickel und der ungesättigten organischen Verbindung, *c)* der Assoziation zwischen Nickel und Wasserstoff. Davon nimmt nur der erste zweifellos mit der Temperatur zu, die beiden letzteren nehmen umgekehrt zweifellos ab." Hinzuzufügen ist, daß natürlich auch die Geschwindigkeit der Diffussion mit der Temperatur zunimmt.

[16] l. c. S. 250. Anm. 4. Indessen scheint der hier bei 40° benutzte Katalysator „vergiftet" gewesen zu sein. Für die Reduktion von Zimtsäureäthylester in äthylalkoholischer Lösung mit einem Nickelkatalysator berechnen G. M. SCHWAB und W. BRENNECKE (Z. physik. Chem. Abt. B. **24** (1933) 400) zwischen 25° und 40° bzw. 50° eine Aktivierungswärme von 11 *k* cal, woraus sich eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um 80% je 10° Temperaturerhöhung ergibt also ähnlich wie die von MAXTED und STONE für Benzoesäure zwischen 20° und 40° gefundene.

[17] A Treatise on Physical Chemistry, 2nd Ed. II, 1047.

5. Der Einfluß der Reduktionstemperatur des Katalysators.

Zur Messung dieses Einflusses auf die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde vom gleichen Nickelhydroxyd-Kieselgur-Gemisch je ein Teil bei 345°, 485° und 550° reduziert.

Es zeigte sich ein starkes Zunehmen der Aktivität mit steigender Reduktionstemperatur.

Es wurde mit je 0·5 *g* Katalysator für 10 *g* Ölsäure gefunden:

Reduktionstemperatur des Katalysators	$k_m \cdot 10^5$
345°	646
485°	1100
550°	1300

Ein allerdings schwächeres Ansteigen war schon von S. Barak (Diss.) beobachtet worden, ebenso von Frl. Hardt (l. c. S. 319/20), die mit 20 *g* Ölsäure und 2 *g* eines 20%igen Nickelkieselgurkatalysators fand:

Reduktionstemperatur des Katalysators . .	250°	320°	460°	500°	550°
$k_m \cdot 10^5$	105	305	441	467	478

Dagegen fanden G. M. Schwab und L. Rudolph [18], wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, einen bei 356° reduzierten Nickel-Katalysator (*ohne Träger*) wirksamer als die bei höheren Temperaturen reduzierten:

Reduktionstemperatur . .	306°	356°	406°	456°	506°	556°
Aktivität	580	665	290	118	205	100

Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist hauptsächlich darin gelegen, daß im einen Fall Reinnickel-, im andern dagegen Nickel-Kieselgur-Katalysatoren verwendet wurden, die eine höhere Reduktionstemperatur erfordern [19], und weiters vielleicht auch, daß die ersteren vor Luft stets sorgfältig geschützt waren, die letzteren aber nicht und daher, wie schon oben bemerkt, mehr oder weniger leicht vergiftet waren. Es ist nun möglich, daß ein bei höherer Temperatur reduzierter Katalysator — eben weil er im gänzlich unvergifteten Zustand weniger wirksam und daher auch unempfindlicher ist — auch schwerer vergiftet wird und daher nach beiderseits gleichlangem Liegen an der Luft wirksamer ist als der bei niedrigerer Temperatur reduzierte, in gänzlich unvergifteten Zustande zwar wirksamere, aber leichter vergiftbare.

[18] Z. physik. Chem. Abt. B **12** (1931) 427.

[19] Nach E. F. Armstrong und T. P. Hilditch (Proc. Roy. Soc. London **99** A (1920) 490) entspricht die Reduktion von NiO und $Ni(OH)_2$ auf Kieselgur bei 500° der von reinem $Ni(OH)_2$ bei 350° bis 400°.

6. Der Einfluß des Nickelgehaltes des Nickel-Kieselgur-Katalysators.

Es wurden zwei Katalysatoren hergestellt, von denen einer 20%, der andere 10% metallisches Nickel enthielt. Dabei wurde für je zwei zu vergleichende Versuche dieselbe Nickelfällung verwendet, die in Wasser suspendiert und stark gerührt in zwei Teile geteilt wurde, von denen jeder mit der entsprechenden Menge Kieselgur versetzt und dann wie im Abschnitt II angegeben ist behandelt und reduziert wurde.

Es wurden stets 10 *g* Ölsäure hydriert. Der Katalysator, der mit der von H. Ch. Hardt [20] benutzten Wasserstoff-Reinigungs-Apparatur reduziert worden war, gab bei

20% Nickel und 80% Kieselgur		10% Nickel und 90% Kieselgur	
$Katalysator_{18\,I}$ in %	$k_m \cdot 10^5$	$Katalysator_{18\,II}$ in %	$k_m \cdot 10^5$
5	739	5	440
7	862	10	865
10	917	14	758
12	887	20	646

Ein Teil desselben Katalysators, reduziert nach der oben beschriebenen vereinfachten Methode, ergab bei:

20% Nickel und 80% Kieselgur		10% Nickel und 90% Kieselgur	
$Katalysator_{18\,III}$ in %	$k_m \cdot 10^5$	$Katalysator_{18\,IV}$ in %	$k_m \cdot 10^5$
5	741	5	419
7	897	10	882
10	945	14	776
12	903	20	690

Ein anderer Katalysator ergab bei:

20% Nickel und 80% Kieselgur		10% Nickel und 90% Kieselgur	
$Katalysator_{20\,a}$ in %	$k_m \cdot 10^5$	$Katalysator_{20\,b}$ in %	$k_m \cdot 10^5$
5	727	5	421
10	829	10	645
12	620	12	565

Es ist somit bei gleicher Gesamtmenge der Katalysator mit höherem Nickelgehalt auch wirksamer. Der Höchstwert der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante wird bei dem gleichen Hundertsatz Katalysator erreicht, nur liegt er bei dem Katalysator mit dem größeren Nickelgehalt höher.

Bei dem einen Katalysator sind, gleichgültig ob er mit dem nach dem alten oder dem neuen Verfahren gereinigten Wasser-

[20] l. c. S. 312.

stoff reduziert worden ist, 10% mit 10% Nickelgehalt wirksamer als 5% mit 20% Nickelgehalt, dagegen 14% bzw. 20% mit ersterem weniger wirksam als 7% bzw. 10% mit letzterem Nickelgehalt. Bei dem anderen Katalysator sind dagegen schon 5% des 20%igen wirksamer als 10% des 10%igen.

V. Versuche mit Zimtsäure und deren Estern.

Die Zimtsäure wurde „reinst" von der österreichischen Heilmittelstelle bezogen und dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie schmolz bei 134°. Versuche mit ungereinigter Säure ergaben wesentlich niedrigere Werte.

Der Methyl-, Äthyl- und Benzylester wurden von KAHLBAUM bezogen, der n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Amyl-, n-Hexyl- und n-Oktylester durch mehrstündiges Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das erhitzte Säure-Alkoholgemisch erhalten. Auf dieselbe Art wurde auch der Äthylester zu Kontrollzwecken hergestellt. Der Phenylester wurde nach einer Vorschrift von R. ANSCHÜTZ gewonnen [21].

Die Hydrierungen wurden in den meisten Fällen bis zur vollständigen Sättigung der Doppelbindung geführt. Die Unterschiede zwischen der berechneten und der tatsächlich addierten Menge Wasserstoff waren teils positiv, teils negativ und in keinem Falle höher als 16 cm^3 bei einem Gesamtverbrauche von 916 bis 1653 cm^3.

Bei jeder vollständigen Hydrierung wurde nach Aufhören der Wasserstoffabsorption noch 15—20 Minuten geschüttelt.

Die „k"-Werte der Ester zeigen im Gegensatz zu denen der Ölsäure und der Zimtsäure einen steigenden Gang [22].

Zur Esterhydrierung wurden fünf verschiedene Katalysatoren verwendet, die mit Ölsäure Höchstwerte zwischen $k_m \cdot 10^5 = 829$ und $= 1150$ gegeben hatten.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind neben den gefundenen Mittelwerten der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten der Zimtsäure und deren Ester jeweils die Nummer des Katalysators sowie der Höchstwert, den er mit Ölsäure gegeben hatte,

---

[21] E. FISCHER und A. SPEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1905) 3252, und die allgemeinen Angaben für Zimtsäure R. ANSCHÜTZ und L. KINNICUTT, Ber. dtsch. chem. Ges. 20 (1887) 1220. Ferner R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 18 (1885) 1945.

[22] Die Zimtsäure wurde wegen ihrer leichten Sublimierbarkeit in den von Frl. HARDT (l. c. S. 316) beschriebenen Reaktionsbirnen hydriert.

angeführt. Die dazu nötig gewesene Katalysatormenge wurde auch bei den anderen Substraten verwendet.

Alle k_m wurden schließlich umgerechnet auf den ungefähren Mittelwert der Ölsäure $k_m \cdot 10^5 = 1000$, um so den Einfluß der verschiedenen Stärke des verwendeten Katalysators auszuschalten. Das arithmetische Mittel der so erhaltenen Zahlen ist in der Tabelle als „Mittelwert" angegeben.

					$k_m \cdot 10^5$					
Katalysator Nr.					20*a*	18I	18III	17	22	Mittelwert
$k \cdot 10^5$ mit Ölsäure (Höchstwert)					829	917	945	1040	1150	1000
Substanz	Kp in °C	*mm* Hg	Jod-Zahl gefunden	Jod-Zahl berechnet						
Zimtsäure	300	760	170·5	171·5		813	817			877
Zimtsaures Methyl .	260	760[23]	156·1	156·7		2670		3160 3090	2770	2840
„ Äthyl .	271	755	143·2	144·2	715	645		695	720	715
„ n-Propyl	279	750	133·0	133·5	2390					2880
„ n-Butyl .	169	12	123·1	124·4	2060				2650	2400
„ iso-Amyl	184	12	115·3	116·3	3920				4290	4240
„ n-Hexyl .	194	12	108·0	109·3	1810					2180
„ n-Octyl .	212	12	96·5	97·6	1820					2190
„ Phenyl .	206[24]	12	112·5	113·3					1800	1560
„ Benzyl .	214	12	105·5	106·6		2090	2110	1770	1960 1950	1940

In weiter unten folgendem Diagramm sind die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkohol als Abszissen und die „k"-Werte als Ordinaten aufgetragen.

Die Kurve zeigt einen Zick-Zack-Verlauf. Die niederen Werte entsprechen den Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl Kohlenstoffatomen, also der Säure und den Estern der Alkohole mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen, die hohen Werte den Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Diese Ergebnisse, vor allem die Form obiger Kurve stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den von H. Ch. Hardt (l. c. S. 318) gefundenen Werten für Zimtsäure-Ester. Während aber hier nur für den Äthylester niedrigere Werte als für die Zimtsäure gefunden werden, beobachtete H. Ch. Hardt dies auch noch

[23] Bei Hardt l. c. S. 326 soll es gleichfalls 760 *mm* heißen statt 10 *mm*.

[24] Bei Hardt l. c. S. 332 soll es gleichfalls 206° heißen statt 126°.

für den Methyl- und den n-Butylester; doch stimmen ihre „Durchschnittszahlen" der einzelnen Hydrierungen untereinander so schlecht, daß ein Vergleich kaum durchführbar ist (l. c. S. 317/8).

In holzgeistiger 0·18 molarer Lösung bei 20° hat dagegen O. SCHMIDT (l. c. S. 252) gleichfalls mit Nickel als Katalysator für den Zimtäure-Äthylester etwa $2^1/_2$mal kleinere Halbierungszeiten — entsprechend ebensovielmal größeren monomolekularen Konstanten — beobachtet als für die Zimtsäure selbst.

Verglichen mit den hier für die anderen Ester der Zimtsäure gefundenen Werten ist der des Äthylesters auffallend niedrig, doch ergaben wiederholt hergestellte Präparate immer wieder praktisch den gleichen Wert.

Wie der Vergleich des Hexylesters mit dem Phenylester der Zimtsäure zeigt, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit der Alkylester größer als die der Arylester der Zimtsäure von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Daß für den Benzylester der Zimtsäure größere k-Werte gefunden wurden als für den Phenylester ist leicht verständlich, denn ersterer hat eine gerade, letzterer eine ungerade Kohlenstoffatomzahl und außerdem steht der Benzylalkohol den rein aliphatischen Alkoholen näher als den Phenolen. Immerhin müßte, wie ein Blick auf das Diagramm zeigt, die — leider nicht gemessene — Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante des Zimtsäure-Heptylesters noch wesentlich größer sein als die des Zimtsäure-Benzylesters.

Ein Zusammenhang zwischen der Hydrierungsgeschwindigkeit und den Schmelzpunkten der Säure bzw. der Ester konnte nicht gefunden werden, wie die nachstehende Aufstellung zeigt[24a]:

Substanz	Schmelzpunkt in ° C	$k \cdot 10^5$
Zimtsäure	133	877
Zimtsaures Methyl . . .	33·4	2840
„ Äthyl . . .	12	715
„ Phenyl . . .	72·5	1560
„ Benzyl . . .	30	1940

VI. Versuche mit Estern der Ölsäure.

Der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und iso-Amylester wurden nach der von J. KOHBERGER (l. c. S. 447) angegebenen Methode hergestellt.

[24a] Messungen über einen etwaigen Zusammenhang mit der Viskosität bei 180° sind im Gange.

Die Hydrierung erfolgte mittels Katalysatoren, die durch Reduktion von Nickelformiat mit Wasserstoff hergestellt worden waren.

Das Formiat[25] wurde durch Umsetzung von Nickelcarbonat mit Ameisensäure gewonnen und im Reduktionsrohr bei 260° reduziert. Trägersubstanz wurde nicht zugesetzt.

Dieser Katalysator zeigte ebenso wie der Nickel-Kieselgurkatalysator bei Änderung des Mengenverhältnisses von Katalysator zu Ölsäure einen Höchstwert, der aber etwas niederer ist als beim Nickel-Kieselgurkatalysator und erst bei einer höheren verhältnismäßigen Nickelmenge (5% Ni = 25% des 20% Nickel enthaltenden Nickel-Kieselgurkatalysators) erreicht wird:

% Katalysator = % Ni	2	4	5	6
$k_m \cdot 10^5$	475	686	758	749

Der Höchstwert ($k_m \cdot 10^5 = 758$) wird also mit 5%, erreicht.

Dieser Katalysator ist mit *a* bezeichnet; von ihm wurden je 5% angewendet; von dem mit *b* bezeichneten, der mit 7% mit Ölsäure den Höchstwert $1102 \cdot 10^{-5}$ gegeben hatte, wurden dagegen je 7% angewendet.

Die gefundenen Werte wurden auf $k_{\ddot{o}} = 1000 \cdot 10^{-5}$ umgerechnet. Das arithmetische Mittel der so gefundenen Zahlen ist unter „Mittelwert" angeführt.

Die „*k*"-Werte dieser Ester waren fast konstant; sie zeigten nur anfangs ein leichteres Abfallen und später ein geringes Ansteigen.

			$k_m \cdot 10^5$		
Katalysator Nr.			*a*	*b*	Mittelwerte
$k \cdot 10^5$ mit Ölsäure (Höchstwert)			758	1102	1000
Substanz	Jodzahl				
	gefunden	berechnet			
Ölsaures Methyl	85·1	85·8	587	853	774
Ölsaures Äthyl	81·0	81·9	647	947	856[26]
Ölsaures n-Propyl	77·4	78·3	242	367	326
Ölsaures n-Butyl	74·3	75·1	340	514	458
Ölsaures iso-Amyl	71·2	72·1	258	405	354

[25] Siehe J. Taussky, Wien, Fachblatt „Öle, Fette, Wachse" (1935) IX, Heft 2, Seite 3 u. f.

[26] Stüber fand (l. c. S. 856 und 859) das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäure zu Ölsäure-Äthyl-Ester im Mittel wie 1000:810, Kohberger (l. c. S. 468) wie 1000:1140.

Im nachstehenden Diagramm zeigt die Kurve ebenso wie bei der Zimtsäure und ihren Estern einen Zickzackverlauf. Die hohen Werte entsprechen der Säure und den Estern der Alkohole mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen, während bei den Zimtsäureestern der gleichen Alkohole umgekehrt jene mit einem Alkohol

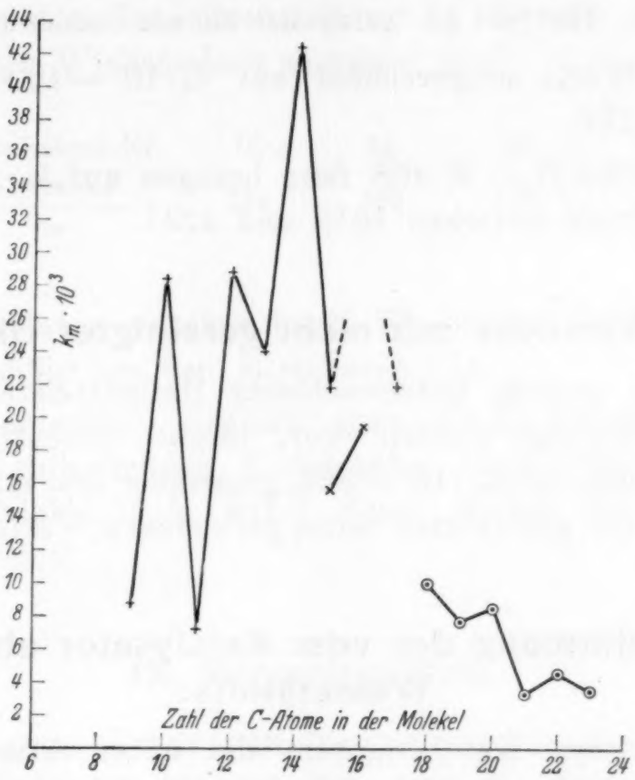


Fig. 3.
Zimtsäure und Zimtsäure-Alkylester +
Zimtsäure-Phenyl- und Benzylester ×
Ölsäure und Ölsäure-Alkylester ⊙.

mit ungerader Kohlenstoff-Atomzahl die Maxima der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten zeigen.

Da aber die Zimtsäure selbst eine ungerade, die Ölsäure dagegen eine gerade Kohlenstoff-Atomzahl hat, ergibt sich, daß die Alkylester beider Säuren mit gerader Kohlenstoff-Atomzahl höhere Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten haben als die beiden benachbarten Verbindungen mit ungerader.

Ölsäure wird rascher hydriert als Zimtsäure. Die Ester der ersteren Säure mit Ausnahme des Äthylesters dagegen wesentlich langsamer als die entsprechenden der letzteren.

Es wurden auch Messungen an Olivenöl durchgeführt, das teils von KAHLBAUM (reinst), teils von der Österreichischen Heilmittelstelle (reinst) bezogen worden war. Die Jodzahl war 85

(berechnet 86·1). Zwischen den beiden Präparaten ergab sich kein Unterschied in der Hydrierungsgeschwindigkeit.

Es wurde gefunden:

	$k_m \cdot 10^5$				
a)	1041	mit 5%	Katalysator 16,	mit Ölsäure	782
b)	1092	mit 5%	Katalysator 15,	mit Ölsäure	850
c)	1207	mit 5%	Katalysator 14,	mit Ölsäure	1008

Diese Werte umgerechnet auf $k_{\ddot{o}} \cdot 10^5 = 1000$ ergeben als Mittelwert 1278.

Kohberger (l. c. S. 468 fand bezogen auf $k_{\ddot{o}} \cdot 10^5 = 1000$) je nach dem Druck zwischen 1015 und 1237.

VII. Versuche mit nicht gereinigter Ölsäure.

Ölsäure (purum, Österreichische Heilmittelstelle), die nicht besonders gereinigt worden war, ergab wesentlich niedrigere Konstanten, nämlich $k_m \cdot 10^5 = 521$, gegenüber dem mit dem gleichen Katalysator mit gereinigter Säure gefundenen Werte $k_m \cdot 10^5 = 850$.

VIII. Bestimmung des vom Katalysator absorbierten Wasserstoffs.

Es wurden Katalysatoren, die unter Atmosphärendruck in Luft aufbewahrt worden waren, im Verbrennungsrohr erhitzt, der Wasserstoff im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete Wasser gewogen.

Die Einwagen an Katalysatoren lagen zwischen 0·7 *g* und 1·5 *g*, die Auswagen an Wasser zwischen ca. 0·01 *g* und 0·03 *g*.

	Kat.-Nr.	$k_m \cdot 10^5$ für 10 *g* Ölsäure bei 180°	Hundertsatz des Katalysators beim Maximum	Einwage an Katalysatoren (in Gramm)	Auswage an Wasser (in Gramm)	% Wasser	Mittelwert (%)
Verbrennung I	14	1008	5	1·4445	0·0263	1·84	1·77
„ II	14	1008	5	1·2471	0·0212	1·70	
„ III	15	850	5	1·3986	0·0238	1·70	1·63
„ IV	15	850	5	1·2862	0·0199	1·55	
„ V	16	782	5	0·7814	0·0115	1·47	
„ VI	16	782	5	0·8127	0·0098	1·21	1·36
„ VII	16	782	5	0·7931	0·0111	1·40	
„ VIII	22	1150	3	1·4235	0·0270	1·89	1·77
„ IX	22	1150	3	1·3451	0·0221	1·64	

Die gefundenen Werte unterscheiden sich von einander um kaum mehr als die Fehlergrenze beträgt und können daher nicht mit Sicherheit zur Charakterisierung des Katalysators verwendet werden. Immerhin zeigt sich, daß der schwächste Katalysator (16) die kleinsten, die beiden stärksten (14 und 22) aber die größten Wasserstoffmengen absorbiert haben. Dies wird noch deutlicher aus nachstehender Zusammenstellung in der die Katalysatoren nach steigender Wirksamkeit geordnet sind:

Katalysator Nr.	16	15	14	22
$\frac{\%\ \text{Wasser}}{k_m}$	174	192	176	154

Die Quotienten zwischen den % Wasser und den k_m schwanken also unregelmäßig um den Mittelwert 174.

Im Gesamtmittel kommen etwa 1·6% Wasser auf einen 20% Nickel enthaltenden Katalysator oder 0·9% Wasserstoff bezogen auf Nickel, d. h. auf 1 Atom Nickel etwa ein halbes Atom Wasserstoff.

IX. Versuchsreihen.

Es bezeichnen z die Zeit in Minuten, a bzw. $a-x$ die cm^3 Wasserstoff, die zu Beginn der Hydrierung bzw. zur Zeit z unter den gegebenen Versuchsbedingungen aufgenommen werden können, $D\,a$ die im Laufe der vorhergehenden 5 Minuten aufgenommenen cm^3 Wasserstoff (nur angegeben bei Messungen mit steigenden Koeffizienten), t bzw. P die Temperatur bzw. den Druck im Reaktionsgefäß, A bzw. *Kat.* das Gewicht der zu hydrierenden Substanz, bzw. des verwendeten Katalysators, mit dessen Nummer als Index, in Grammen, k die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Briggsche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Konstante, wobei für den Anfangswert a der der ersten Zeitablesung vorangehende Wert einzusetzen ist, k_m den aus den Einzelwerten der k unter Berücksichtigung ihres proportional $[t(a-x)]^2$ gesetzten Gewichtes berechneten Mittelwert.

Wenn nichts anderes angegeben, ist die zu hydrierende Substanz Ölsäure und $t=180^0$, $P=760$ *mm* Hg, $A=10\,g$. Die kleinen Schwankungen der a bei gleichem A ergeben sich aus den Schwankungen der Temperatur im Versuchsraum.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter $a-x$ die noch addierbaren cm^3 Wasserstoff für die Bestimmung von der ab gerechnet wurde (α), sowie für die erste (β) und letzte (γ) Bestimmung angegeben, unter z ist die Dauer der betreffenden Versuchsreihe in Minuten angeführt, wobei nach je 5 Minuten abgelesen wurde. Unter „G“ ist der Gang der Koeffizienten angegeben, wobei s steigend, f fallend, n normal, d. h. anfangs leicht fallend und nach Verbrauch von ca. 50—60% wieder steigend, und 0 keinen Gang bedeutet.

1. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

A) Mit 10 *g* Ölsäure.

a) Bei einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre.

α) Bei 180°.

Nr. 1.

$a = 845\ cm^3$ $Kat_{22} = 0{\cdot}3 = 3\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
779			575	25	528
734	5	520	540	30	530
685	10	560	507	35	531
649	15	530	475	40	537
611	20	525			

$k_m \cdot 10^5 = 533$.

Nr. 2.

$a = 846\ m^3$ $Kat_2 = 0{\cdot}25 = 2{\cdot}5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
846			306	65	679
756	5	984	288	70	671
683	10	932	271	75	660
616	15	925	255	80	653
565	20	880	241	85	643
518	25	852	227	90	636
481	30	820	213	95	631
447	35	794	198	100	631
420	40	764	186	105	626
394	45	738	175	110	623
370	50	720	164	115	620
344	55	714	153	120	620
325	60	693			

$k_m \cdot 10^5 = 686$.

Nach zweimaligem Evakuieren auf 15 *mm* Hg wurde dabei nach 125, 130 und 135 Minuten für $a-x$ 131, 110 und 99 cm^3 gefunden. Die Abnahme in 5 Minuten beträgt daher 22, 21 und 11 cm^3, d. h. ungefähr ebensoviel wie bei Nr. 8 nach ungefähr gleichgroßem Umsatz, aber nach wesentlich kürzerer Zeit, da bei Nr. 7 die Reaktion störungsfrei verlaufen ist.

Nr. 8.

$a = 853\ cm^3$ $Kat_3 = 0{\cdot}25 = 2{\cdot}5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
853			239	65	852
763	5	970	219	70	844
680	10	985	199	75	843
615	15	947	177	80	854
553	20	940	160	85	856
504	25	910	141	90	869
460	30	894	124	95	888
420	35	881	110	100	890
385	40	871	94	105	912
352	45	857	84	110	924
322	50	848	69	115	950
295	55	840	61	120	955
268	60	840			

$k_m \cdot 10^5 = 875$.

Nr. 25.

$a = 854\ cm^3$ $Kat_6 = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
742			228	40	1290
633	5	1380	198	45	1280
545	10	1340			
469	15	1330	147	55	1280
406	20	1320	127	60	1280
353	25	1290	108	65	1290
305	30	1290	93	70	1290
265	35	1280	79	75	1350

$k_m \cdot 10^5 = 1300$.

β) Bei verschiedenen Hydrierungstemperaturen.

Nr. 90.

$t = 80^0$.

$a = 842\ cm^3$ $Kat_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
842			824	20	49
837	5	46	819	25	48
832	10	50	815	30	47
828	15	47	810	35	45

$k_m \cdot 10^5 = 48$.

1. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

A) Mit 10 *g* Ölsäure.

a) Bei einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre.

α) Bei 180°.

Nr. 1.

$a = 845\ cm^3$ $Kat_{22} = 0{\cdot}3 = 3\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
779			575	25	528
734	5	520	540	30	530
685	10	560	507	35	531
649	15	530	475	40	537
611	20	525			

$k_m \cdot 10^5 = 533$.

Nr. 2.

$a = 846\ m^3$ $Kat_2 = 0{\cdot}25 = 2{\cdot}5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
846			306	65	679
756	5	984	288	70	671
683	10	932	271	75	660
616	15	925	255	80	653
565	20	880	241	85	643
518	25	852	227	90	636
481	30	820	213	95	631
447	35	794	198	100	631
420	40	764	186	105	626
394	45	738	175	110	623
370	50	720	164	115	620
344	55	714	153	120	620
325	60	693			

$k_m \cdot 10^5 = 686$.

Nach zweimaligem Evakuieren auf 15 *mm* Hg wurde dabei nach 125, 130 und 135 Minuten für $a-x$ 131, 110 und 99 cm^3 gefunden. Die Abnahme in 5 Minuten beträgt daher 22, 21 und 11 cm^3, d. h. ungefähr ebensoviel wie bei Nr. 8 nach ungefähr gleichgroßem Umsatz, aber nach wesentlich kürzerer Zeit, da bei Nr. 7 die Reaktion störungsfrei verlaufen ist.

Nr. 8.

$a = 853\ cm^3$ $Kat_2 = 0{\cdot}25 = 2{\cdot}5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
853			239	65	852
763	5	970	219	70	844
680	10	985	199	75	843
615	15	947	177	80	854
553	20	940	160	85	856
504	25	910	141	90	869
460	30	894	124	95	888
420	35	881	110	100	890
385	40	871	94	105	912
352	45	857	84	110	924
322	50	848	69	115	950
295	55	840	61	120	955
268	60	840			

$k_m \cdot 10^5 = 875$.

Nr. 25.

$a = 854\ cm^3$ $Kat_6 = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
742			228	40	1290
633	5	1380	198	45	1280
545	10	1340			
469	15	1330	147	55	1280
406	20	1320	127	60	1280
353	25	1290	108	65	1290
305	30	1290	93	70	1290
265	35	1280	79	75	1350

$k_m \cdot 10^5 = 1300$.

β) Bei verschiedenen Hydrierungstemperaturen.

Nr. 90.

$t = 80^0$.

$a = 842\ cm^3$ $Kat_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
842			824	20	49
837	5	46	819	25	48
832	10	50	815	30	47
828	15	47	810	35	45

$k_m \cdot 10^5 = 48$.

Nr. 91.

$t = 100^0$.

$a = 842\ cm^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
840			519	55	378
815	5	240	495	60	383
794	10	240	471	65	388
766	15	266	449	70	389
741	20	270	427	75	392
704	25	304	411	80	389
660	30	346	394	85	388
631	35	355	379	90	385
594	40	378	365	95	382
569	45	375	351	100	379
544	50	376			

$k_m \cdot 10^5 = 377$.

Nr. 92.

$t = 120^0$.

$a = 838\ cm^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
814			246	70	742
760	5	600	222	75	751
699	10	660	201	80	758
640	15	693	185	85	757
585	20	720	171	90	753
536	25	728	156	95	755
491	30	730	144	100	752
453	35	723	134	105	746
416	40	729	124	110	743
382	45	731	116	115	736
349	50	736	108	120	731
318	55	741	101	125	726
294	60	736	94	130	721
270	65	739			

$k_m \cdot 10^5 = 737$.

Nr. 93.

$t = 140^0$.

$a = 854\ cm^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
784			325	40	957
697	5	1020	293	45	952
623	10	1000	261	50	957
558	15	987	237	55	949
499	20	980	216	60	934
445	25	984	193	65	936
400	30	978	171	70	945
362	35	960			

$k_m \cdot 10^5 = 964$.

Nr. 94.

$t = 160^0$.

$a = 854\ cm^3$ $\quad Kat_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
774			207	55	1030
680	5	1120	180	60	1050
597	10	1130	160	65	1050
525	15	1120	141	70	1060
465	20	1100	124	75	1060
416	25	1080	110	80	1060
369	30	1070	98	85	1060
330	35	1060	87	90	1060
292	40	1060	77	95	1060
261	45	1050	67	100	1060
—	50	—	60	105	1060

$k_m \cdot 10^5 = 1070$.

Nr. 95.

$t = 200^0$.

$a = 842\ cm^3$ $\quad Kat_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
740			248	40	1190
639	5	1280	217	45	1190
557	10	1240	188	50	1190
486	15	1220	160	55	1210
418	20	1240	132	60	1250
375	25	1180	112	65	1260
332	30	1170	96	70	1260
286	35	1180			

$k_m \cdot 10^5 = 1210$.

Nr. 96.

$t = 220^0$.

$a = 842\ cm^3$ $\quad Kat_6 = 1 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
738			333	30	1150
633	5	1320	291	35	1150
559	10	1210	253	40	1170
490	15	1190	219	45	1170
429	20	1180	198	50	1150
378	25	1170			

$k_m \cdot 10^5 = 1190$.

Nr. 107.

$t = 240^0$.

$a = 850\ cm^3$ $Kat_5 = 0{\cdot}8 = 8\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
751			437	25	944
657	5	1160	389	30	954
581	10	1120	358	35	920
530	15	1010	330	40	895
486	20	950	306	45	867

$k_m \cdot 10^5 = 932$.

Nr. 108.

$t = 240^0$.

$a = 853\ cm^3$ $Kat_3 = 0{\cdot}5 = 5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
853			394	65	517
765	5	960	373	70	514
711	10	800	353	75	513
666	15	720	334	80	511
627	20	669	315	85	510
592	25	636	300	90	504
565	30	597	284	95	503
536	35	578	270	100	500
505	40	571	256	105	498
477	45	565	243	110	497
456	50	546	226	115	511
434	55	534	214	120	501
414	60	524	203	125	500

$k_m \cdot 10^5 = 526$.

b) Bei verschiedenen Wasserstoffdrucken.

Nr. 68.

$P = 0{\cdot}5$ Atmosphären.

$a = 1694\ cm^3$ $Kat_5 = 0{\cdot}8 = 8\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1663			1351	30	300
1610	5	280	1306	35	300
1555	10	300	1261	40	300
1501	15	300	1214	45	302
1449	20	300	1171	50	302
1396	25	302			

$k_m \cdot 10^5 = 301$.

Nr. 71.

$P = 1{\cdot}50$ Atmosphären.

$a = 567\ cm^3$ $Kat_5 = 0{\cdot}8 = 8\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
443			128	20	2690
327	5	2680	95	25	2670
239	10	2690	71	30	2660
175	15	2690	50	35	2700

$k_m \cdot 10^5 = 2680$.

B) Mit verschiedenen Mengen Ölsäure.

Nr. 63.

Ölsäure $= 5\ g$.

$a = 425\ cm^3$ $Kat_5 = 0{\cdot}4 = 8\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
375			123	30	1610
313	5	1580	104	35	1590
260	10	1590	82	40	1650
216	15	1600	67	45	1660
179	20	1610	55	50	1660
152	25	1570	46	55	1660

$k_m \cdot 10^5 = 1610$.

Nr. 62.

Ölsäure $= 20\ g$.

$a = 1694\ cm^3$ $Kat_5 = 2 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1580			1036	35	523
1470	5	620	982	40	518
1375	10	610	933	45	509
1291	15	590	886	50	504
1217	20	570	842	55	498
1153	25	551	809	60	485
1093	30	533	770	65	480

$k^m \cdot 10^5 = 510$.

C) Mit Zimtsäure und deren Estern.

Nr. 135.

(Zu Ende hydriert. Es werden 1637 cm^3 Wasserstoff addiert.)

Zimtsäure $= 10\ g$.

$a = 1653\ cm^3$ $Kat_{18\,III} = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1490			845	30	823
1361	5	800	775	35	811
1239	10	800	702	40	815
1120	15	827	632	45	826
1026	20	810	577	50	824
935	25	808			

$k_m \cdot 10^5 = 817$.

Nr. 137.

Zimtsaures Methyl = 10 *g*.

$a = 1492\ cm^3$ $Kat_{17} = 0{\cdot}5 = 5\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
1224	268			158	197	20	4440
934	290	5	2360	11	147	—	—
617	317	10	2980	−9	20	—	—
355	262	15	3570	−9	—	∞	—

$k_m \cdot 10^5 = 3160$.

Nr. 140.

(Zu Ende hydriert. Es werden 1369 cm^3 Wasserstoff addiert.)

Zimtsaures Äthyl = 10 *g*.

$a = 1359\ cm^3$ $Kat_{20a} = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1263			782	30	697
1155	5	780	719	35	703
1064	10	750	660	40	705
980	15	734	603	45	716
913	20	705	546	50	728
844	25	704	492	55	745

$k_m \cdot 10^5 = 715$.

Nr. 144.

Zimtsaures n-Propyl = 10 *g*.

$a = 1253\ cm^3$ $Kat_{20a} = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
981	272			249	74	25	2340
753	228	5	2300	158	91	30	2640
582	171	10	2350	83	75	35	3070
436	146	15	2350	−7	90	—	—
323	113	20	2410	−7	—	∞	—

$k_m \cdot 10^5 = 2390$.

Nr. 146.

Zimtsaures n-Butyl = 10 *g*.

$a = 1168\ cm^3$ $Kat_{22} = 0{\cdot}3 = 3\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
947	221			114	118	25	3680
728	219	5	2280	28	86	—	—
558	170	10	2300	−2	30	—	—
383	175	15	2620	−2	—	∞	—
232	151	20	3050				

$k_m \cdot 10^5 = 2650$.

Nr. 148.

Zimtsaures iso-Amyl = 10 *g*.

$a = 1092\ cm^3$ $Kat_{22} = 0{\cdot}3 = 3\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
814	278			140	160	15	5090
536	278	5	3620	−1	141	—	—
300	236	10	4340	−1	—	∞	—

$k_m \cdot 10^5 = 4290$.

Nr. 149.

Zimtsaures Hexyl = 10 *g*.

$a = 1019\ cm^3$ $Kat_{20a} = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
873	146			190	62	35	1890
712	161	5	1780	129	61	40	2080
588	124	10	1720	86	43	45	2240
477	111	15	1750	54	32	—	—
391	86	20	1750	27	27	—	—
318	73	25	1760	1	17	—	—
252	66	30	1800	1	—	∞	—

Ausgleich der Sperrflüssigkeit.

$k_m \cdot 10^5 = 1810$.

Nr. 150.

Zimtsaures Octyl = 10 *g*.

$a = 916\ cm^3$ $Kat_{20a} = 1{\cdot}0 = 10\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
777	139			123	25	45	1780
636	141	5	1740	99	24	50	1780
518	118	10	1760	79	20	55	1680
410	108	15	1850	63	16	60	1820
332	78	20	1850	44	19	65	1920
272	60	25	1830	32	12	—	—
219	53	30	1830	21	11	—	—
179	40	35	1820	−9	12	—	—
148	31	40	1800	−9	—	∞	—

$k_m \cdot 10^5 = 1820$.

Nr. 151.

Zimtsaures Phenyl = 10 *g*.

$a = 1085\ cm^3$ $Kat_{22} = 0{\cdot}3 = 3\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
950	135			180	65	35	2060
811	139	5	1380	128	52	40	2180
674	137	10	1500	85	43	45	2330
554	120	15	1560	50	35	50	2520
443	111	20	1650	19	31	55	—
335	108	25	1810	−3	22	—	—
245	90	30	1960	−3	—	∞	—

$k_m \cdot 10^5 = 1800$.

Nr. 154.

Zimtsaures Benzyl = 10 *g*.

$a = 1008\ cm^3$ $Kat_{17} = 0{\cdot}5 = 5\,\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
859	149			177	69	35	1960
710	149	5	1640	117	60	40	2160
597	113	10	1580	64	53	45	2510
494	103	15	1600	23	41	—	—
397	97	20	1680	−6	29	—	—
315	82	25	1750	−6	—	∞	—
246	69	30	1810				

$k_m \cdot 10^5 = 1770$.

D) Ölsäure-Ester.

Nr. 157.

Ölsaures Methyl = 10 *g*.

$a = 796\ cm^3$ $Kat_b = 0{\cdot}7 = 7\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
728			333	40	850
660	5	860	302	45	849
597	10	860	274	50	850
544	15	848	248	55	852
491	20	855	224	60	854
446	25	853	202	65	858
405	30	850	181	70	863
366	35	851			

$k_m \cdot 10^5 = 853$.

Nr. 159.

Ölsaures Äthyl = 10 *g*.

$a = 757\ cm^3$ $Kat_b = 0{\cdot}7 = 7\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
702			328	35	943
630	5	940	292	40	953
564	10	950	263	45	949
506	15	946	235	50	950
455	20	940	211	55	950
408	25	943	188	60	954
365	30	945			

$k_m \cdot 10^5 = 947$.

Nr. 161.

Ölsaures n-Propyl = 10 *g*.

$a = 727\ cm^3$ $Kat_b = 0{\cdot}7 = 7\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
700			590	20	370
670	5	380	569	25	360
642	10	380	546	30	360
615	15	370	524	35	360

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
502	40	363	420	60	370
480	45	365	402	65	372
459	50	366	383	70	374
438	55	369			

$k_m \cdot 10^5 = 367.$

Nr. 163.

Ölsaures n-Butyl = 10 *g*.

$a = 693\ cm^3$ $\quad Kat_b = 0{\cdot}7 = 7\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
648			405	40	510
610	5	520	382	45	511
575	10	520	360	50	510
542	15	520	338	55	513
512	20	515	318	60	517
482	25	516	300	65	515
457	30	513	282	70	516
429	35	511			

$k_m \cdot 10^5 = 514.$

Nr. 165.

Ölsaures iso-Amyl = 10 *g*.

$a = 667\ cm^3$ $\quad Kat_b = 0{\cdot}7 = 7\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^2$
641			444	40	398
612	5	400	425	45	397
584	10	410	406	50	398
557	15	410	387	55	398
533	20	410	369	60	400
510	25	400	350	65	405
486	30	400	334	70	406
466	35	397			

$k_m \cdot 10^5 = 405.$

E) Olivenöl.

Nr. 167.

Olivenöl = 10 *g*.

$a = 806\ cm^3$ $\quad Kat_{15} = 0{\cdot}5 = 5\,\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
750			360	30	1060
658	5	1140	314	35	1080
587	10	1060	267	40	1120
521	15	1060	226	45	1160
464	20	1040	189	50	1200
412	25	1044			

$k_m \cdot 10^5 = 1092.$

2. Auszugsweise mitge

A) Mit Nickel-

a) Mit

Versuch Nr.	Substanz	g	Katalysator Nr.	Katalysator g	z	a	α
3	Ölsäure	10	2	0·06	70	838	806
4	„	10	2	0·10	160	838	789
5	„	10	2	0·15	120	838	774
6	„	10	2	0·20	115	846	764
7	„	10	2	0·25	90	858	752
9	„	10	2	0·30	95	853	756
10	„	10	2	0·30	135	846	754
11	„	10	2	0·40	50	850	741
12	„	10	2	0·50	155	853	739
13	„	10	2	0·60	115	853	765
14	„	10	2	0·70	125	853	764
15	„	10	2	0·90	125	853	780
16	„	10	5	0·20	95	843	766
17	„	10	5	0·40	120	843	684
18	„	10	5	0·60	90	843	677
19	„	10	5	0·80	60	847	644
20	„	10	5	0·90	95	843	668
21	„	10	5	1·00	105	847	678
22	„	10	5	1·20	105	843	721
23	„	10	6	0·50	120	854	695
24	„	10	6	0·80	85	854	642
26	„	10	6	1·20	80	854	642
27	„	10	6	1·40	95	857	665
28	„	10	6	1·60	95	857	670
29	„	10	22	0·20	40	850	743
30	„	10	22	0·30	55	855	663
31	„	10	22	0·40	65	850	689
32	„	10	22	0·50	50	853	695
33	„	10	22	0·70	60	853	727
34	„	10	22	1·00	75	855	731
35	„	10	3	0·40	120	858	784
36	„	10	3	0·50	145	866	774
37	„	10	3	0·50	105	853	767
38	„	10	3	0·50	110	853	765
39	„	10	3	0·60	125	853	769
40	„	10	3	0·70	90	853	780
41	„	10	16	0·30	60	842	711
42	„	10	16	0·50	30	842	703
43	„	10	16	0·50	55	845	708
44	„	10	16	0·70	70	848	718
45	„	10	16	1·00	50	842	737
46	„	10	21	0·50	45	845	746

teilte Versuchsreihen.

katalysator.

Ölsäure.

$a-x$		$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G
β	γ				
806	698	282	114	132	fallend
789	321	532	261	282	„
774	168	715	562	578	normal
764	108	894	721	746	„
752	25	796	1228	845	„
756	87	942	1045	978	„
754	14	934	1267	981	„
741	230	1199	1122	1150	„
739	0	1100	1340	1190	„
765	50	863	1040	904	„
764	73	960	854	882	„
780	74	980	680	725	„
798	436	360	293	307	fallend
768	53	971	1035	987	normal
760	82	1020	1140	1060	steigend
746	134	1280	1360	1340	0
758	74	1060	1120	1090	normal
765	57	1000	1170	1030	„
784	78	721	1001	811	steigend
770	83	900	828	839	normal
746	77	1360	1190	1220	„
749	76	1360	1280	1300	„
765	76	1220	1080	1100	„
765	84	1160	1010	1060	„
787	538	500	460	471	„
757	207	1170	1130	1150	0
765	187	893	1095	972	normal
769	312	840	870	858	steigend
785	285	680	810	763	„
788	226	660	774	736	„
784	122	796	680	701	normal
774	73	980	741	783	fallend
767	134	940	747	780	normal
765	117	960	748	769	„
769	94	900	726	754	„
780	199	790	687	706	„
775	311	760	702	711	„
771	493	800	780	786	0
776	308	820	748	778	normal
780	255	690	747	723	„
788	421	520	604	591	„
798	516	580	475	501	fallend

Versuch Nr.	Substanz	g	Katalysator Nr.	Katalysator g	z	a	$\frac{a}{z}$
47	Ölsäure	10	21	1·00	80	845	732
48	„	10	21	1·50	70	845	759
49	„	10	17	0·40	50	842	689
50	„	10	17	0·50	55	842	677
51	„	10	17	1·00	65	842	712
52	„	10	15	0·30	45	850	741
53	„	10	15	0·50	65	842	691
54	„	10	15	0·70	65	845	708
55	„	10	14	0·30	45	853	720
56	„	10	14	0·50	70	855	670
57	„	10	14	0·70	55	853	682
60	„	5	6	0·50	45	427	310
61	„	7	6	0·70	50	595	439
64	„	20	5	1·60	105	1686	1491
65	„	20	2	1·00	140	1705	1586
66	„	10	1	0·25	60	857	747
67	„	20	1	0·50	120	1712	1586
69	„	10	5	0·80	45	1160	1003
70	„	10	5	0·80	40	680	467
72	„	10	6	1·00	95	1700	1606
73	„	10	6	1·00	95	1133	987
74	„	10	6	1·00	50	677	454
75	„	10	6	1·00	35	567	315
76	„	17	6	0·50	75	3043	2942
77	„	17	6	0·50	55	1960	1755
78	„	17	6	0·50	55	1439	1190
79	„	17	6	0·50	55	949	653
97	„	10	5	0·80	120	867	840
98	„	10	5	0·80	65	850	777
99	„	10	5	0·80	100	847	768
100	„	10	5	0·80	55	847	720
101	„	10	5	0·80	95	847	716
102	„	10	5	0·80	60	850	672
103	„	10	5	0·80	85	850	672
104	„	10	5	0·80	45	847	644
105	„	10	5	0·80	65	847	641
106	„	10	5	0·80	65	847	631
109	„	10	6	1·00	100	865	724
110	„	10	6	1·00	90	857	667
111	„	10	18I	0·50	65	865	744
112	„	10	18I	0·70	50	868	726
113	„	10	18I	1·00	60	865	712
114	„	10	18I	1·20	65	868	720
115	„	10	18II	0·50	55	865	771
116	„	10	18II	1·00	55	868	722
117	„	10	18II	1·40	70	870	733

$a-x$		$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G				
β	γ								
780	175	560	868	729	steigend				
799	294	440	668	586	„				
761	326	930	815	830	normal				
760	222	1000	1060	1040	steigend				
777	231	740	885	826	normal				
795	450	640	590	605	„				
762	220	808	898	850	„				
776	270	800	721	745	„				
781	434	720	624	637	„				
757	151	968	1080	1008	„				
764	236	935	1020	977	„				
364	78	1380	1690	1610	0				
518	124	1420	1300	1350	normal				
1586	497	580	500	528	fallend				
1586	448	651	417	464	„				
747	247	1190	900	1030	„				
1605	643	651	355	435	„				
1081	648	680	550	579	„	$P=0{\cdot}75$	Atmosph.		
570	133	1720	1800	1780	0	$P=1{\cdot}25$	„		
1660	988	300	250	254	fallend	$P=0{\cdot}50$	„		
1057	330	600	516	541	normal	$P=0{\cdot}75$	„		
562	66	2060	1820	1910	steigend	$P=1{\cdot}25$	„		
433	67	2780	2700	2750	0	$P=1{\cdot}50$	„		
3005	2502	200	120	130	fallend	$P=0{\cdot}474$	„		
1839	1349	420	272	287	„	$P=0{\cdot}737$	„		
1314	580	860	712	744	„	$P=1{\cdot}00$	„		
792	147	1680	1440	1550	„	$P=1{\cdot}52$	„		
865	309	260	388	362	steigend	$T=100^0$			
822	323	480	777	666	„	$T=120^0$			
819	168	560	726	686	„	$T=120^0$			
800	246	940	1020	1000	normal	$T=140^0$			
791	82	880	1090	1020	steigend	$T=140^0$			
761	189	1060	1120	1100	0	$T=160^0$			
755	70	1020	1290	1110	steigend	$T=160^0$			
746	219	1280	1340	1330	0	$T=180^0$			
747	100	1320	1450	1370	steigend	$T=180^0$			
738	122	1350	1260	1340	normal	$T=200^0$			
785	172	700	624	646	„	Red. Temp.	$=345^0$		
763	88	1160	1070	1100	„	„	„	$=485^0$	
806	279	700	766	739	steigend	20%	Ni	im	Kat.
790	322	740	871	862	„	20%	„	„	„
789	237	873	950	917	normal	20%	„	„	„
788	233	780	926	887	„	20%	„	„	„
813	494	460	436	440	0	10%	„	„	„
797	302	840	889	865	0	10%	„	„	„
800	241	709	807	758	normal	10%	„	„	„

Versuch Nr.	Substanz	g	Katalysator Nr.	Katalysator g	z	a	α
118	Ölsäure	10	18_{II}	2·00	65	868	752
119	„	10	18_{III}	0·50	70	862	736
120	„	10	18_{III}	0·70	60	865	721
121	„	10	18_{III}	1·00	65	865	715
122	„	10	18_{III}	1·20	65	865	709
123	„	10	18_{IV}	0·50	60	865	775
124	„	10	18_{IV}	1·00	60	873	712
125	„	10	18_{IV}	1·40	65	868	743
126	„	10	18_{IV}	2·00	65	873	752
127	„	10	20_a	0·50	60	853	727
128	„	10	20_a	1·00	70	855	708
129	„	10	20_a	1·20	70	892	835
130	„	10	20_a	1·20	65	845	728
131	„	10	20_b	0·50	55	845	757
132	„	10	20_b	1·00	60	845	727
133	„	10	20_b	1·20	60	848	754
169	Ölsäure techn.	10	15	0·50	55	853	763
							b) mit verschie-
58	Olivenöl	5	6	0·30	40	403	245
59	„	5	6	0·70	45	403	356
80	„	10	6	1·00	75	1600	1483
81	„	10	6	1·00	55	806	601
82	„	10	6	1·00	60	638	397
83	„	5	6	0·50	70	800	668
84	„	5	6	0·50	30	403	225
85	„	5	6	0·50	30	319	132
86	„	5	6	0·50	20	268	74
87	„	17	6	0·50	65	2745	2624
88	„	17	6	0·50	60	1359	1152
89	„	17	6	0·50	35	906	634
134	Zimtsäure	10	18_I	1·00	70	1648	1355
136	Zimtsaures Äthyl	10	18_I	1·00	35	1502	980
138	„ „	10	17	0·50	35	1492	932
139	„ „	10	22	0·30	30	1461	906
141	„ „	10	18_I	1·00	70	1384	1217
142	„ „	10	17	0·50	65	1366	1168
143	„ „	10	22	0·30	80	1355	1190
145	Zimtsaures n-Butyl	10	20_a	1·00	70	1168	740
147	„ iso-Amyl	10	20_a	1·00	45	1085	523
152	„ Benzyl	10	18_I	1·00	55	1023	691
153	„ „	10	18_{III}	1·00	40	1023	687
155	„ „	10	22	0·30	60	998	735
156a	„ „	10	22	0·30	55	990	701
166	Olivenöl	10	16	0·50	60	799	618
168	„	10	14	0·50	60	802	644

$\frac{a-x}{\beta}$	$\frac{a-x}{\gamma}$	$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G				
805	309	595	698	646	normal	10%	Ni	im	Kat.
800	247	720	800	741	„	20%	„	„	„
797	251	860	914	897	„	20%	„	„	„
797	217	900	982	945	0	20%	„	„	„
784	215	853	936	903	normal	20%	„	„	„
812	477	400	427	419	0	10%	„	„	„
790	253	860	920	882	0	10%	„	„	„
808	262	720	815	776	steigend	10%	„	„	„
810	282	600	768	690	normal	10%	„	„	„
791	314	740	720	727	„	20%	„	„	„
777	216	810	855	829	„	20%	„	„	„
892	351	580	625	610	„	20%	„	„	„
780	325	600	640	620	steigend	20%	„	„	„
794	488	410	425	421	0	10%	„	„	„
783	346	626	657	645	normal	10%	„	„	„
804	395	540	589	565	0	10%	„	„	„
811	443	517	526	521	0				

denen Substanzen.

316	32	2220	2820	2460	steigend	
432	108	1790	1510	1680	fallend	
1553	712	400	484	453	steigend	$P=0{\cdot}50$
696	103	1280	1660	1420	„	$P=1{\cdot}00$
511	0	2200	2840	2390	„	$P=1{\cdot}25$
744	129	830	1171	975	„	$P=0{\cdot}50$
310	37	2780	369	3220	„	$P=1{\cdot}00$
215	37	4440	5080	4760	„	$P=1{\cdot}25$
160	15	6700	6850	6760	„	$P=1{\cdot}50$
2710	2109	260	183	208	fallend	$P=0{\cdot}50$
1272	466	860	770	790	0	$P=1{\cdot}00$
760	183	1580	2060	1840	steigend	$P=1{\cdot}50$
1487	430	800	827	813	„	
1232	0	2040	3620	2670	„	
1215	0	2260	4410	3090	„	
1177	81	2260	3220	2770	„	
1310	481	610	669	645	normal	
1274	467	760	673	695	„	
1268	291	540	851	720	steigend	
924	0	1920	2900	2060	„	
772	0	3380	5180	3920	„	
856	0	1820	2620	2090	„	
856	113	1790	2510	2110	„	
875	0	1580	2930	1960	„	
843	0	1600	3120	1950	„	
694	163	945	1140	1041	normal	
718	93	940	1610	1207	steigend	

B) Mit Nickel-

Versuch Nr.	Substanz	g	Katalysator Nr.	Katalysator g	z	a	$\frac{a}{n}$
156b	Ölsaures Methyl	10	a	0·50	70	801	703
158	„ Äthyl	10	a	0·50	70	768	668
160	„ n-Propyl	10	a	0·50	90	727	677
162	„ n-Butyl	10	a	0·50	80	702	648
164	„ iso-Amyl	10	a	0·50	90	676	640
170	Ölsäure	10	a	0·20	70	850	761
171	„	10	a	0·40	70	853	731
172	„	10	a	0·50	70	850	720
173	„	10	a	0·60	70	855	723

IX. Zusammenfassung.

Es werden Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäure und Zimtsäure und deren Estern bei Anwesenheit von Nickelkatalysatoren gemessen, ferner der Einfluß der Menge des Katalysators und der zu hydrierenden Substanz (bei konstantem Volumen des Reaktionsgefäßes), des Druckes zwischen 0·5 und 1·5 Atmosphären, der Hydrierungstemperatur und der Reduktionstemperatur des Katalysators.

Mit steigender Menge des Katalysators steigen die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten, erreichen einen Höchstwert und sinken dann wieder.

Dieser Höchstwert und der zu dessen Erreichung notwendige Hundertsatz Katalysator waren fast für jeden Katalysator verschieden.

Die monomolekularen Koeffizienten wiesen unter den Versuchsbedingungen (180° C, Reaktionsgefäß von 200 cm^3 Inhalt, Tourenzahl der Schüttelmaschine etwa 200 je Minute) bei 5 *g* und 7 *g* Substanz einen steigenden, für 10 *g* keinen oder anfangs einen leicht fallenden, nach mehr als dem halben Umsatz einen leicht steigenden, bei mehr als 10 *g* Substanz einen fallenden Gang auf. Die Zimtsäure-Ester zeigten fast durchwegs steigende Koeffizienten.

Die Konstanten der Ölsäure und des Olivenöls nehmen unter den Versuchsbedingungen ungefähr proportional dem Quadrat des Wasserstoffdrucks zu.

Bei Erhöhung der Hydrierungstemperatur von 100° auf 120° wird eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden, dann erfolgt ein langsameres Ansteigen. Die höchsten Werte

Formiatkatalysator.

$a-x$					
β	γ	$k \cdot 10^5$		$k_m \cdot 10^5$	G
752	311	600	583	587	normal
719	274	650	644	647	0
698	430	260	236	242	normal
674	373	350	337	340	0
658	394	270	252	258	0
805	392	486	471	475	normal
790	282	680	700	686	„
785	250	752	760	758	„
789	256	760	745	749	„

liegen zwischen 180° und 200°. Eine weitere Temperaturerhöhung verkleinert die Hydrierungsgeschwindigkeit.

Die Erhöhung der Reduktionstemperatur des Nickel-Kieselgurkatalysators von 345° auf 485° und 550° hat bei 180° ein Anwachsen der mit der optimalen Katalysatormenge mit 10 *g* Ölsäure erzielbaren $k_m \cdot 10^5$ von 646 auf 1100 und 1300 zur Folge.

Mit steigender Wirksamkeit der Nickel-Kieselgurkatalysatoren nehmen die von diesen adsorbierten Wasserstoffmengen zu.

Die Konstanten der Hydrierungsgeschwindigkeit der Alkylester sowohl der Zimt- als auch der Ölsäure mit gerader Kohlenstoff-Atomzahl sind höher als die der beiden benachbarten Ester mit ungerader.

Zur Kenntnis der Netzhautstoffe

V. Isolierung von Vitamin C aus der Netzhaut

Von

O. Brunner und W. Kleinau

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 26. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937.)

In einer vorhergehenden Arbeit[1] haben wir über den Vitamin-C-Gehalt der Netzhaut berichtet und diesen durch Titration der Netzhautextrakte mit 2,6-Dichlorphenolindophenol ermittelt. Da die Entfärbung des Tillmanschen Reagens (2,6-Dichlorphenolindophenol), wie Euler und Klussmann[2] gezeigt haben, nicht streng spezifisch für Ascorbinsäure ist, sondern auch durch andere reduzierende Substanzen des Tierkörpers wie Sulfhydrylverbindungen, Redukton usw. hervorgerufen wird, haben wir damals die Titrationen auf Grund der Arbeiten von Martius und Euler[3] bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 2{\cdot}5$ vorgenommen, da in diesem Konzentrationsbereich die letztgenannten Substanzen zum größten Teile ausgeschaltet werden. Immerhin erschien es uns zur Sicherstellung unserer Befunde dringend erwünscht, den Beweis für das Auftreten der Ascorbinsäure in der Netzhaut auf direktem Wege erbringen und den Nachweis dieses Vitamins durch seine Isolierung in exakter Weise durchführen zu können.

Wir haben daher versucht die Ascorbinsäure in Anlehnung an die von Hinsberg und Ammon[4] bei der Isolierung aus anderen physiologischen Ausgangsmaterialen geübte Methodik in Form des 2,4-*Dinitro-phenyl-osazons* der *Dehydro-ascorbinsäure* aus der Netzhaut des Rindes zu isolieren und zu identifizieron. Wie im nachfolgenden experimentellen Teil ausführlich beschrieben wird, gelang es uns tatsächlich diese Verbindung in Form schöner roter Kriställchen zu gewinnen, welche bei 268° schmolzen und

---

[1] O. Brunner und W. Kleinau, Mh. Chem. **68** (1936) 261 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 481.

[2] Euler und Klussmann, Svensk Kemisk Tidskrift **44** (1932) 292.

[3] Martius und Euler, Biochem. Z. **271** (1934) 9.

[4] Hinsberg und Ammon, Biochem. Z. **288** (1936) 102.

sich im Gemisch mit einem entsprechenden aus Cantan hergestellten Vergleichspräparat identisch erwiesen.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 20 *mg* aus 225 Rindernetzhäuten. Dies entspricht 28% der durch Titration ermittelten Ascorbinsäuremenge. Zieht man die geringe Substanzmenge sowie die ganz bedeutenden Schwierigkeiten der sorgfältigen Reinigung des Produktes in Betracht, so ist diese Ausbeute als überaus günstig zu bezeichnen.

Experimenteller Teil.

225 Rinderaugen wurden durch einen Frontalschnitt knapp hinter der Ora serrata eröffnet, die Netzhäute herauspräpariert und in 8%ige Trichloressigsäure eingelegt. Die Extraktion erfolgte unter ständigem Durchleiten von Stickstoff. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, die Netzhäute in einer großen Porzellanreibschale mit gereinigtem ausgeglühtem Seesand zerrieben und neuerlich mit 8%iger Trichloressigsäure extrahiert. Nach dem Absaugen wurden die gesamten Filtrate vereinigt und ihr Gesamtvolumen gemessen (324 cm^3). Nun wurden hievon 10 cm^3 abpipettiert und zur Bestimmung der zur Oxydation erforderlichen Menge Jodlösung mit letzterer titriert. Die Hauptmenge wurde sodann mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, hierauf mit 70 cm^3 7%iger Salzsäure versetzt und sodann unter Eiskühlung mit der errechneten Menge Jodlösung aufoxydiert.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nun mit einer Lösung von 3 *g* 2, 4-Dinitro-phenyl-hydrazin in 200 cm^3 7%iger Salzsäure versetzt und das Reaktionsgemisch im Luftthermostaten bei einer Temperatur von 42° mehrere Tage sich selbst überlassen. Die Osazone fielen als schöne rote voluminöse Kristallmasse aus. Sie wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxyd im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung und Trennung wurden die trockenen Osazone nun zunächst mit kaltem Alkohol, darauf mit kaltem Oxalsäurediäthylester so lange behandelt, bis die Lösung nur mehr ganz schwach gefärbt war, und sodann der verbliebene Rückstand aus heißem Oxalester unter Rückflußkühlung umgelöst. Hiebei ging das 2, 4-Dinitrophenylosazon der Dehydroascorbinsäure nunmehr in Lösung, während ein weiteres Osazon ungelöst im Rückstand blieb. Zum Schlusse wurde das Osazon der Dehydroascorbinsäure

noch mehrmals in ganz wenig Dioxan gelöst und nach dem Filtrieren mit tief siedendem Petroläther (Sdp. 30—40°) gefällt. Nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum schmolz die so erhaltene Substanz im Vakuumröhrchen bei 268° (BERLBLOCK, korr.).

Der Mischschmelzpunkt mit einem entsprechenden aus „Cantan" (BAYER) hergestellten Vergleichspräparat, welches bei 271° schmolz, ergab keine Depression.

2·630 *mg* Sbst.: 3·830 *mg* CO_2, 0·720 *mg* H_2O.

$C_{18}H_{14}O_{12}N_8$. Ber. C 40·44, H 2·64.

Gef. „ 39·72, „ 3·06.

Die vorstehende Arbeit wurde seitens der Akademie der Wissenschaften in Wien durch Gewährung einer Subvention aus den Mitteln der ZACH-Stiftung gefördert. Wir gestatten uns auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank hiefür zum Ausdruck zu bringen.

Auch der I. G. Farbenindustrie A. G., Leverkusen am Rhein (bzw. Vedepha, Wien) sind wir für die liebenswürdige Überlassung von „Cautan (Bayer)" zu Dank verpflichtet.

Studien zum Ramaneffekt

LXXI. Cyclopropancarbon- und Acryl-Säure und Derivate

Von

K. W. F. Kohlrausch und R. Skrabal

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

151. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 5. 1937; vorgelegt in der Sitzung am 13. 5. 1937)

Wir haben die Versuche, deren Zweck und erste Ergebnisse in Mitteilung LXIV besprochen wurden[1], fortgesetzt und berichten im folgenden über die Ramanspektren der Cyclopropancarbon- und der Acryl-Säure, deren Methyl-, Äthyl-, n- und i-Propyl- und tertiär-Butylester, sowie der zugehörigen Säurechloride. Angeschlossen sind die Ergebnisse der Beobachtungen

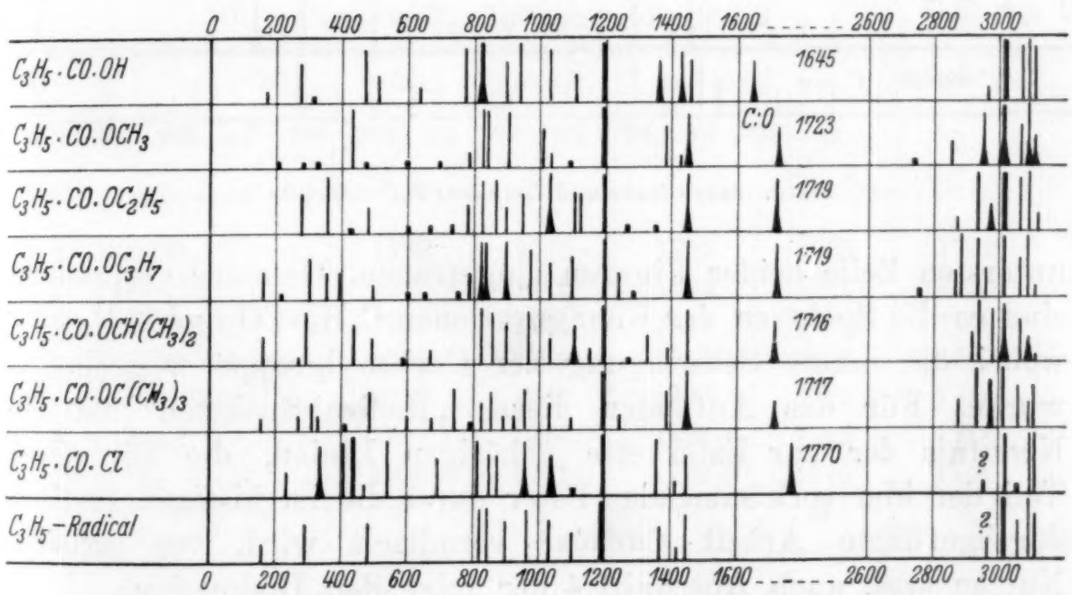


Fig. 1. Cyclopropancarbon-Säure und Derivate: H_2C (CH) H_2C $CH \cdot CO \cdot Y$

an den tertiär-Butylestern der Essig- und n-Butter-Säure, sowie am n-Propyl-, i-Propyl-, tertiär-Butylester der Isobutter-Säure. 17 von diesen 19 Spektren sind bisher unbekannt gewesen; nur

[1] K. W. F. Kohlrausch und R. Skrabal, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 44; Mh. Chem. **70** (1937) 44.

für Acryl-Säure bzw. deren Methylester lagen Angaben vor von Bourguel-Piaux bzw. Kohlrausch-Pongratz (Literatur im Anhang).

In den Fig. 1 und 2 sind die für die Derivate der Cyclopropancarbon- und Acryl-Säure gefundenen Ramanspektren, die zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt sind, graphisch wiedergegeben. Aus den lagenkonstanten Linien wurden wieder die Spektren der Radicale C_3H_5 und C_2H_3 abgeleitet und in der

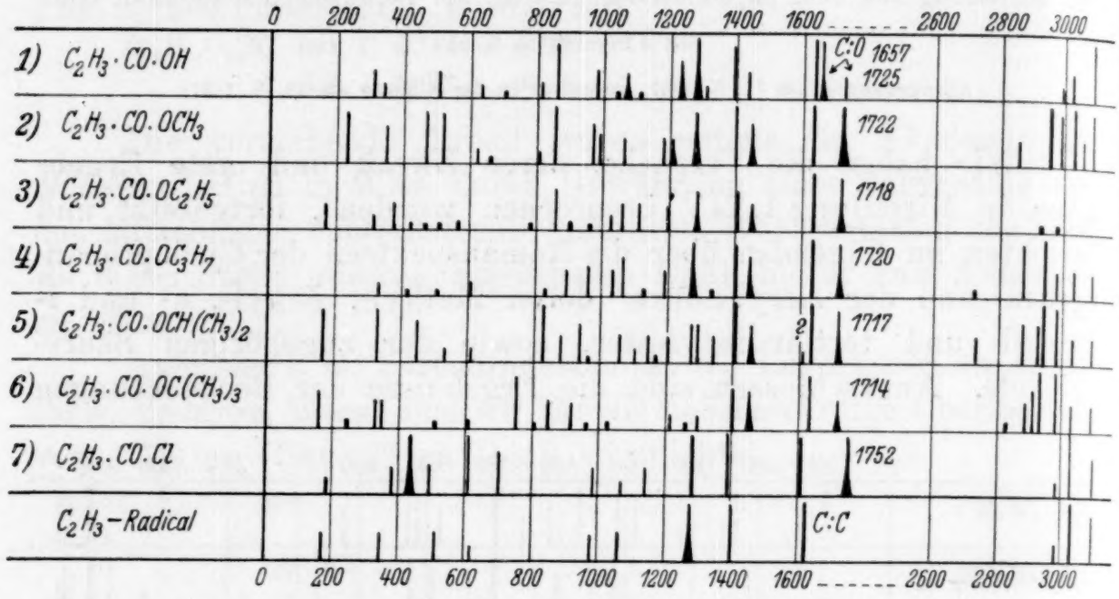


Fig. 2. Acryl-Säure und Derivate: $H_2C:CH \cdot CO \cdot Y$.

untersten Zeile beider Figuren eingetragen. Genauer gesprochen sind es die Spektren der Konfigurationen $C_3H_5 \cdot CO$ und $C_2H_3 \cdot CO$, wobei die innere Schwingung der Carbonylgruppe weggelassen wurde. Für das Auffinden dieser „Radical-Spektren" ist die Kenntnis der zur Esterkette gehörigen Linien, die für einen Teil der hier vorkommenden Ester durch die im hiesigen Institut durchgeführte Arbeit Chengs[2] vermittelt wird, von großem Nutzen (vgl. auch Abschnitt 4 der folgenden Diskussion).

Diskussion der Ergebnisse.

Die hier und früher[1] mitgeteilten Ergebnisse werden im weiteren in mehrfacher Richtung verwertet. Im 1. Abschnitt der Diskussion wird das Verhalten der CO-Frequenz in Abhängigkeit von der Ringgröße besprochen; dabei handelt es sich um eine konstitutive Wirkung des Ringes nach außen. Im zweiten Teil

[2] H. C. Cheng, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293.

wird auf den Begriff „Radical-Spektren“ näher eingegangen und am einfachsten Beispiel des Vinyl-Restes gezeigt, daß ihre Ableitung sinnvoll ist. Im dritten Teil werden diese Spektren in ihrem Zusammenhang mit der Ringspannung diskutiert. Und im letzten Abschnitt endlich werden die CHENGschen Angaben über die Spektren der Esterketten vervollständigt.

1. Konstitutiver Einfluß des gespannten Ringes auf eine konjugierte C:O-Gruppe.

In Tabelle 1 sind die CO-Frequenzen eingetragen, die für die Ester der Isobutter-Säure (Spalte 2, als Vertreter einer Säure mit offener, in α-Stellung verzweigter Kette), der Cyclopentan-, Cyclobutan-, Cyclopropan-, „Cycloäthan“-carbon Säure (Spalte 3 bis 6) gemessen wurden. Die 6. Zeile enthält die aus den 5 Estern gebildeten Mittelwerte, die siebente die für die CO-Frequenz der Säurechloride beobachteten Werte.

Tabelle 1.
Werte der C : O-Frequenz Y · CO · R.

	Y \ R	offen	$n=5$	$n=4$	$n=3$	$n=2$
1	$-OCH_3$	1733	1728	1725	1723	1722
2	$-OC_2H_5$ . . .	1729	1726	1724	1719	1718
3	$-OC_3H_7$	1726	1725	1725	1719	1720
4	$-OCH(CH_3)_2$.	1725	1722	1719	1716	1717
5	$-OC(CH_3)_3$ . .	1722	1720	1716	1717	1714
6	Mittel	1727	1724	1722	1719	1718
7	-Cl	1803	1791	1789	1770	1752
	1	2	3	4	5	6

Wir haben bereits[1] darauf verwiesen, daß die CO-Frequenz nicht an einer scharfen, sondern an einer durchschnittlich 14 cm^{-1} breiten Linie bestimmt wird, daß also die Messung nicht sehr genau sein kann. Trotzdem sieht man in Tabelle 1, daß die Einzelwerte der Zeilen 1 bis 5 mit nur wenigen Ausnahmen von links nach rechts abnehmen; in den Mittelwerten der 6. Zeile ist keine Ausnahme mehr vorhanden. Wesentlich stärker als in den Estern ist diese Frequenzabnahme in den Säurechloriden ausgeprägt, deren CO-Gruppe anscheinend konstitutiv empfindlicher ist.

An die bekannte Tatsache, daß bei Konjugation einer CO-Gruppe mit einer Äthylenbindung (also in der Konfiguration C:C·C:O) die CO-Frequenz erniedrigt wird, sei durch die folgende Gegenüberstellung[3] der CO-Frequenzen im gesättigten und ungesättigten Molekül erinnert:

	Y = NH_2;	C_6H_5;	R ;	H ;	OR ;	Cl
$H_3C \cdot H_2C \cdot CO \cdot Y$	: ω (C:O) = 1662;	1680;	1709;	1722;	1733;	1786
$H_3C \cdot HC:CH \cdot CO \cdot Y$	: ω (C:O) = 1658;	1649;	1668;	1685;	1714;	1761
Erniedrigung:	−4;	−31;	−41;	−37;	−19;	−25

Sieht man in dieser konstitutiven Beeinflussung (Lockerung der Festigkeit) der konjugierten CO-Gruppe eine für die ungesättigte Bindung charakteristische Äußerung im Schwingungsspektrum, so kann man das Ergebnis von Tabelle 1 in folgender Art ausdrücken:

„Der an der Fähigkeit zur konstitutiven Beeinflußung beurteilte Grad der Ungesättigtheit von Kohlenstoffringen nimmt mit der Ringspannung bis zum Höchstwert im Zweier-Ring zu."

Es sei uns in diesem Zusammenhang gestattet, einige aus anderen Forschungsgebieten stammende Zahlen in ihrer Abhängigkeit von der Ringgliederzahl bzw. Ringspannung in Tabelle 2 zusammenzustellen. Zeile 1: Zahl der Ringglieder; für $n=6$ ist der Ring nicht eben[4] und daher spannungsfrei; Zeile 2: Abweichung $\Delta\alpha$ des Valenzwinkels vom Tetraederwinkel [$\Delta\alpha = 109°28 - (180 - {}^{360}/_{n})$]; Zeile 3: Verbrennungswärme je CH_2-Gruppe (nach W. Hückel); Zeile 4 und 5: Inkremente ΔP und ΔR des Parachors und der Molekular-Refraktion; Zeile 6: Erste Dissoziationskonstante K_1 der Trans-1, 2-Dicarbon-Säure in wässeriger Lösung; die Zahlen für die Zeilen 4, 5, 6 wurden der Zusammenstellung Wassermanns[5] entnommen; Zeile 7: Mittlere ultraviolette Absorptionsfrequenz ν jener Teilbanden esocyclischer Ketone (Cyclohexanon bis Keten in Hexan gelöst), deren Abstand im Mittel 1500 cm^{-1} beträgt[6]; Zeile 8: CO-Frequenz ω im Säurechlorid, vgl. Zeile 7 von Tabelle 1.

---

[3] K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176, Tabelle 4.

[4] Vgl. z. B. K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382.

[5] A. Wassermann, S. 791 ff in Freudenbergs Stereochemie (1932).

[6] G. Förster, R. Skrabal und J. Wagner, Z. Elektrochem. **43** (1937) 290.

Tabelle 2.

Ringspannung und Molekül-Eigenschaften.

1. Ringgliederzahl $n=$	6	5	4	3	2
2. Winkelverengung $\Delta\alpha=$	0	1° 28′	19° 28′	49° 28′	109° 28′
3. Verbrennungswärme je CH_2 $Q=$	158	159	165·5	168·5	167–173 *kg* cal/M.
4. Inkrement d. Parachors $\Delta P=$	+0·8	+3	+6	+12·5	+19
5. Inkrement d. Mol-Refrakt. $\Delta R=$	0	0	+0·48	+0·71	1·73
6. Dissoziationskonstante $K_1=$	—	1·29	1·63	2·24	$10 \cdot 10^{-4}$
7. Ultraviolette Absorption $\nu=$	358·0	353·5	337·5	—	$315{\cdot}0 \cdot 10^2$ *cm*$^{-1}$
8. CO-Frequenz i. Säurechlorid $\omega=$	(1803)	1791	1789	1770	1752 *cm*$^{-1}$

Zu Tabelle 2 sei bemerkt: Die Zahlen für die Verbrennungswärmen sind veraltet und nicht unanfechtbar. Sind sie aber wenigstens dem Gange nach richtig, so bedeutet die Zunahme von Q eine Zunahme des Energieinhaltes mit zunehmender Ringspannung; letztere kann an der modellmäßigen Winkelverengung $\Delta\alpha$ gemessen werden. Wofür dieses Mehr an Energie, das bei der Verbrennung frei wird, im Molekül verwendet wird, ist zunächst nicht bestimmt. Die in Zeile 4 angegebene Zunahme des begrifflich wenig klaren „Parachores“ besagt darüber nichts; man kann nur feststellen, daß sich auch in bezug auf ΔP die Ringe mit zunehmender Spannung immer mehr der Äthylenbindung nähern. Die in Zeile 5 angegebene Zunahme der Molrefraktion gegenüber dem Erwartungswert besagt, mindestens nach der klassischen Dispersionstheorie, daß die Polarisierbarkeit der Elektronen mit der Ringspannung zunimmt; nicht entscheiden läßt sich, welchen Anteil die Elektronen der C—C- und welchen die der C—H-Bindungen an dieser Zunahme haben, ob also die Elektronenverschieblichkeit für beide Sorten von Valenzelektronen zunimmt, oder für eine zu-, für die andere abnimmt. Die in Zeile 6 beschriebene Zunahme der ersten Dissoziationskonstanten gibt diesbezüglich wenigstens einigermaßen Aufschluß, denn sie wird ja üblicherweise auf eine Zunahme der Polarisierbarkeit jener Bindung zurückgeführt, die die gegenseitige azidifizierende Wirkung der beiden in 1, 2-Stellung befindlichen Carboxylgruppen weiterleitet: dies ist die C·C-Bindung. Der in Zeile 7 dargestellte Gang der Ultraviolettabsorption in esocyclischen Ketonen ist gleichfalls nicht unmittelbar zu deuten; vermutlich sind es die Elektronen der C:O-Gruppe, die absorbieren. Ist dies der Fall und bezeichnet man die im Keten $H_2C{:}C{:}O$ eintretende Rotverschiebung der C:O-Absorptionsbande

als eine chromophore Wirkung der Kumulierung von C:O mit C:C, dann kann man aus Zeile 7 folgern: Die chromophoren Eigenschaften der Ringe wachsen mit zunehmender Ringspannung.

So ergibt sich aus Tabelle 2: Sowohl hinsichtlich des Energieinhaltes (Zeile 3), als des Parachors (Zeile 4), der Polarisierbarkeit (Zeile 5 und 6), der chromophoren Eigenschaft (Zeile 7) und der konstitutiven Wirkung nach außen (Zeile 8) nähern sich die Eigenschaften der Ringe mit zunehmender Spannung denen des Äthylens. Ähnliches gilt für jenes chemische Verhalten, nach welchem man den Grad der Ungesättigtheit beurteilt: „Das Trimethylen verhält sich in der Leichtigkeit, mit der es Wasserstoff und Halogon addiert, wie ein Olefin" (zitiert nach O. SCHMIDT)[7].

Nun sind nach E. HÜCKEL[8] an der Doppelbindung zwei Paare von Elektronen beteiligt: Die auch in der Einfachbindung auftretenden σ- und die in der Einfachbindung nicht unterzubringenden π-Elektronen (O. SCHMIDT[7] bezeichnet sie als *A*- bzw. *B*-Elektronen); erstere sind merklich fester gebunden als letztere, so daß für die hohe Polarisierbarkeit der Äthylenbindung wesentlich die π-Elektronen maßgebend sind. Insoweit die eben zusammengetragenen physikalischen Äußerungen der gespannten Ringe mit der Beweglichkeit der Elektronen der C·C-Einfachbindung zusammenhängen, bedeutet die mit zunehmender Ringverengung eintretende Annäherung dieser Eigenschaften an die der Doppelbindung, daß die σ-Elektronen in bezug auf ihre Beweglichkeit den π-Elektronen immer ähnlicher werden. Es ist sehr gut möglich, daß die Ursache hiefür in der mit der Ringverengung zunehmenden räumlichen Elektronenkonzentration zu suchen ist; hierin stimmen wir mit O. SCHMIDT[7] überein. Dies besagt aber nicht, daß sich auch die im Schwingungsspektrum zum Ausdruck kommende Festigkeit (Valenz-Federkraft) der Einfachbindung (*nur* σ-Elektronen) jener der Doppelbindung (σ- *und* π-Elektronen) angleicht. In dieser Hinsicht stimmen wir mit der Erklärung, die O. SCHMIDT für gewisse die Bindungsfestigkeit betreffende Befunde im Schwingungsspektrum (vgl. auch Abschnitt 3) gegeben hat, *nicht* überein[9].

---

[7] O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **43** (1937) 244.

[8] Vgl. z. B. die neueste Arbeit: E. HÜCKEL, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 163.

[9] Übrigens handelt es sich vielleicht um ein Mißverständnis; SCHMIDT sagt: „Nun wird auch die auffällige Verschiebung der für die C—C-Bindung

2. Die Radicalspektren.

Für das Studium der Spektren ebener, gesättigter und gespannter Kohlenstoffringe stehen nur drei Moleküle zur Verfügung: Cyclopentan, Cyclobutan, Cyclopropan. Die Spektren des Fünfer- und Dreier-Ringes sind bekannt, jedoch ist es uns bisher nicht gelungen Cyclobutan selbst herzustellen. Da dies einen Ausfall von $^1/_3$ der Studienobjekte bedeutet, wird im folgenden Abschnitt die Diskussion an Hand der aus den Spektren substituierter Ringe abgeleiteten „Radicalspektren" durchgeführt. Da erhebt sich aber die Frage, inwieweit die Spektren der Radicale C_5H_9, C_4H_7, C_3H_5 noch Ähnlichkeit mit den Spektren der zugehörigen Moleküle haben. Z. B. weiß man [11], daß die Substitution eines *H*-Atomes des Benzolringes die Schwingungen des Kerngerüstes sowohl der Form als der Frequenzhöhe nach stark verändert; allerdings liegen in diesem Fall Ring und Substituent in der gleichen Ebene, so daß die Koppelung der Kern- und Substituentenbewegung *wesentlich* größer ist.

---

charakteristischen Ramanlinie im Trimethylen nach höheren Energiewerten verständlich, die Kohlrausch-Seka [10] beobachteten und nicht zu deuten vermochten: Die *A*-Elektronen in der C—C-Bindung des Trimethylens haben eine höhere Energie als die entsprechenden, z. B. im Pentamethylen und das stoßende Photon gibt daher weniger Energie ab oder nimmt von ihnen mehr auf als bei normalen *A*-Elektronen". Dazu ist zu bemerken: *Erstens* ist (vgl. Abschnitt 3) eine Verschiebung der Pulsationsfrequenz (um diese handelt es sich) der Ringe mit zunehmender Ringverengung nach höheren Werten das theoretisch zu erwartende (vgl. die Schwingungsformeln 1 und 2 auf p. 732 der zitierten Abhandlung). Nicht diese Frequenzerhöhung an sich ist das Bemerkenswerte und das mit dem Begriff „Ringspannung" in Verbindung zu bringende; vielmehr der Umstand, daß die beobachtete Erhöhung geringer ist, als die nach der Näherungsrechnung zu erwartende. Dieses *Zurückbleiben* der Frequenzverschiebung hinter der Erwartung brachten wir in Verbindung mit einer Abnahme der C·C-Federkraft und dies wiederum mit der Ringspannung. *Zweitens* ist festzustellen, daß beim Mechanismus des Ramaneffektes die Energieänderung des gestreuten Photons mit dem Energieinhalt der gestoßenen Elektronen nur insoferne zusammenhängt, als letzterer für die Festigkeit der Atombindung maßgebend ist. Und weil Lockerung oder Energievermehrung der Bindeelektronen doch wahrscheinlich eine Lockerung der Festigkeit der Atombindung zur Folge hat, ist die Pulsationsfrequenz *niedriger* als der für normale *A*-Elektronen bzw. normale C·C-Bindungen ausgesprochenen Erwartung entspricht. Man denke etwa an das Bohrsche Modell des Wasserstoffmoleküles, das von dem einen von uns schon 1934 bei Vorträgen in Paris zur Veranschaulichung solcher Zusammenhänge herangezogen wurde.

[10] K. W. F. Kohlrausch und R. Seka, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

[11] Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **37** (1936) 58.

Man wird erwarten, daß die Störung durch die Substitution cet. par. umso merklicher wird, je kleiner das zu störende System ist. Wir betrachten daher im folgenden einerseits den Zweier-Pseudoring, andererseits den wahren Dreier-Ring. Für beide sind die Spektren der Kohlenwasserstoffe selbst gut bekannt und noch verhältnismäßig einfach.

a) Das Spektrum des Äthylens und des Vinyl-Radicals.

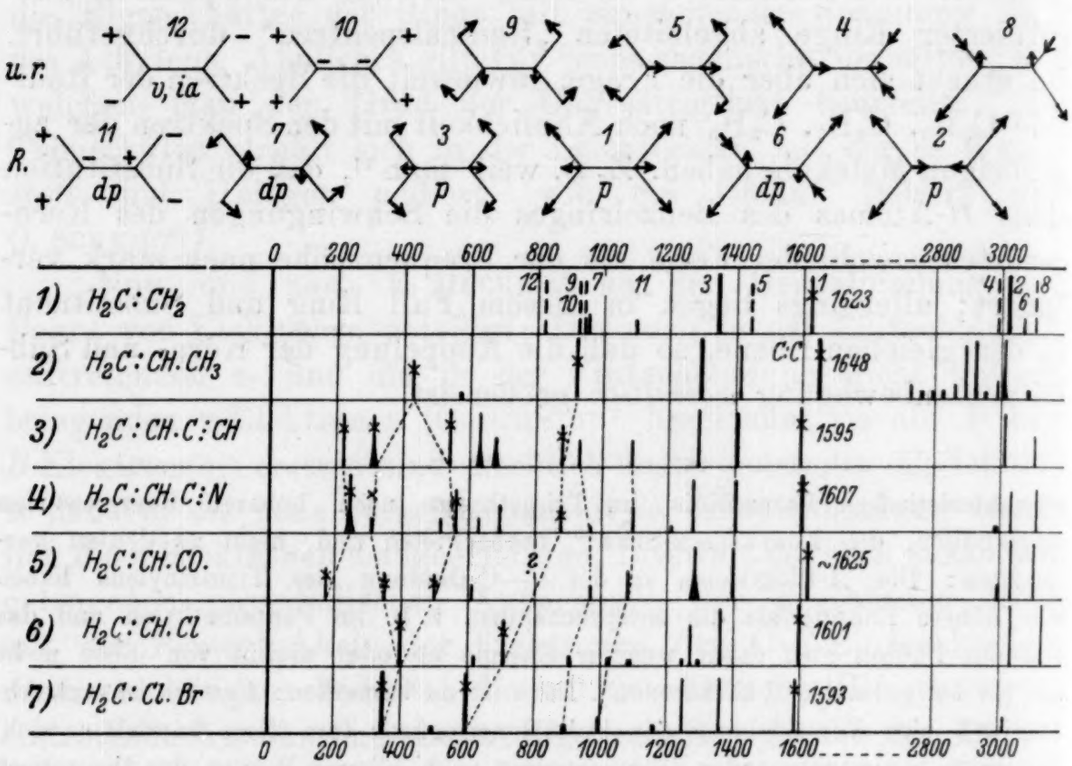


Fig. 3. Äthylen und einfache Äthylenderivate.

Zu Fig. 3. 1. Äthylen nach Bonner[12]; 2. Propylen nach Ananthakrishnan[13]; 3. Vinyl-Acetylen nach Glockler-Davis[14]; 4. Vinyl-Cyanid, eigene unveröffentlichte Beobachtung; im Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ergänzt durch Beobachtungen von Timm-Mecke[15]; 5. Radicalspektrum, vgl. Fig. 2; 6. Vinyl-chlorid und 7. Vinyl-Bromid, eigene Messungen[16]; im Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ergänzt durch Beobachtungen von West-Farnsworth[17] an $C_2H_3 \cdot Cl$. — Im oberen Teil der Figur sind die schematischen Schwingungsformen eingezeichnet; ihre Bezifferung stimmt mit jener der Linien im Äthylenspektrum überein. Zuordnung nach Bonner[12]. Die mit *u. r* bezeichneten Formen der ersten Zeile kommen nur in ultraroter Absorption vor (mit Ausnahme von ω_{12}) und sind im Spektrum strichliert ein-

[12] L. B. Bonner, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 34.

[13] R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. (A) **3** (1936) 527.

[14] G. Glockler und H. M. Davis, J. chem. Physics **2** (1934) 881.

[15] B. Timm und R. Mecke, Z. Physik **94** (1935) 1; **97** (1935) 221.

[16] K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292.

[17] W. West und M. Farnsworth, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 145.

getragen. Die mit *R* bezeichneten Formen sind Raman-aktiv, ultrarot inaktiv und entweder totalsymmetrisch und im Ramanspektrum polarisiert (ω_1, ω_2, ω_3) oder depolarisiert, weil nicht voll symmetrisch.

Das Schwingungsspektrum des Äthylens wurde in den letzten Jahren eingehend theoretisch bearbeitet (SUTHERLAND-DENNISON[18], BONNER[12], MANNEBACK und Mitarbeiter[19]), und die in der Figur angedeutete Zuordnung ist — mindestens bezüglich der ebenen Schwingungsformen ω_1 bis ω_9 — als gesichert anzusehen. Wird nun eine CH-Bindung ersetzt durch eine CX-Bindung (X=CH_3, Cl, Br in Nr. 2, 6, 7), dann verschwinden je eine ν(CH) und δ(CH) Frequenz; dafür liefert aber die Kette jetzt nicht mehr nur eine Kettenschwingung ($\omega_1 \sim 1600$), sondern drei, und zwar zwei Valenzschwingungen (darunten ω_1) und eine Deformationsschwingung; diese sind in der Figur durch * gekennzeichnet. Speziell im Falle X=CH_3 kommen hiezu noch die CH-Frequenzen der Methylgruppe. Ist der Substituent wie im Falle der Beispiele Nr. 3, 4, 5 mit X=C⋮CH, C⋮N, C:O aus zwei schweren Atomen zusammengesetzt, dann entsteht eine Vierer-Kette mit 3 Valenzschwingungen (darunter ω_1 und die in der Figur nicht eingezeichneten inneren Frequenzen 2099 der C⋮C, 2224 der C⋮N und ~1700 der C:O-Gruppe), mit zwei ebenen und einer zur Ebene senkrechten Deformationsschwingung. Die zugehörigen Linien wurden, wenn auch die Zuordnung[20] nicht in allen Fällen als gesichert gelten kann, wieder mit * gekennzeichnet. Was nun überbleibt, kann zusammen mit $\omega_1 \sim 1600$ als Spektrum des Radicals H_2C:CH angesehen werden.[20]

In diesem Radical sollten alle Schwingungsformen Raman-aktiv sein; d. h. es sollten insgesamt 9 Linien im Restspektrum auftreten, und zwar außer $\omega_1 \sim 1600$ noch: 3 CH-Valenzfrequenzen (beob.: 2990(*s*), 3030(*st*), 3110(*st*), 3 ebene CH-Deformationsfrequenzen [beob.: 1400, 1280, 900—960(?)], 2 nicht ebene CH-Deformationsfrequenzen (beob.: 1000—1100, 600—700).

[18] G. B. SUTHERLAND und D. M. DENNISON, Proc. Roy. Soc. London (A) **148** (1935) 250.

[19] J. M. DELFOSSE, Ann. Soc. Bruxelles (B) **45** (1935) 114; C. MANNEBACK und A. VERLEYEN, ebenda **56** (1936) 349; **57** (1937) 31.

[20] Die Zuordnung weicht in einigen Fällen ab von derjenigen, die TIMM-MECKE[15] für Vinyl-Acetylen und -Cyanid angegeben haben. Die von GLOCKLER-DAVIS[14] für Vinyl-Acetylen gegebenen Schwingungsformen und ihre Zuordnung zu den Frequenzen halten wir in einigen Fällen für verfehlt. Wir glauben auch nicht, daß die im soeben erschienenen Heft Nr. 6 der Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) **453** von E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL versuchte Zuordnung der Frequenzen mit $\Delta\nu < 700\ cm^{-1}$ das Richtige trifft.

Man erkennt an Fig. 3 und der eben durchgeführten Analyse, daß sich das für das Radical $H_2C:CH\cdot CO$ aus Fig. 2 abgeleitete Spektrum gut in das übrige an ähnlich gebauten Molekülen erworbene Erfahrungsmaterial einfügt. Nur eine Valenzfrequenz der Vierer-Kette (Fragezeichen in Zeile 5 von Fig. 3), die im Gebiet 800—900 cm^{-1}, in welchem auch die Frequenzen der Esterkette zu suchen sind, zu erwarten und überdies wahrscheinlich nicht lagenkonstant ist, konnte nicht mit hinreichender Sicherheit ermittelt werden.

b) Das Spektrum des Cyclopropans und des Cyclopropyl-Radicals.

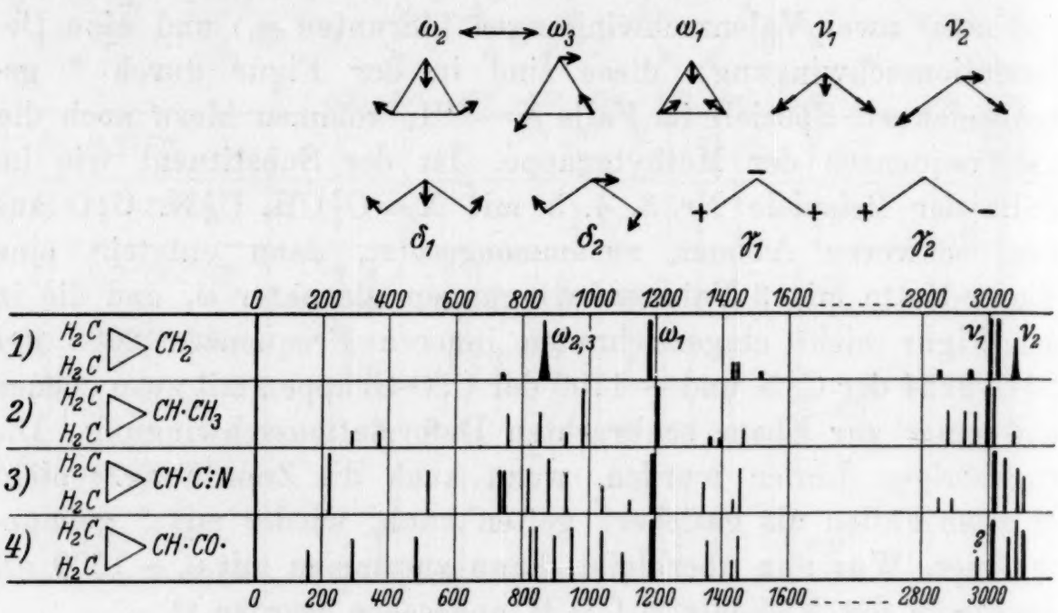


Fig. 4. Cyclopropan und einfache Cyclopropyl-Derivate.

Zu Fig. 4. Nr. 2 Methylcyclopropan nach Lespieau-Bourguel-Wakeman[21]; Nr. 3 Cyclopropyl-Cyanid, eigene unveröffentlichte Messung; Nr. 4 Radical-Spektrum, abgeleitet aus Fig. 1. Nr. 1 Cyclopropan: Messungen liegen vor von Lespieau-Bourguel-Wakeman[21], Kohlrausch-Köppl[22], Ananthakrishnan[23], Harris-Ashdown-Armstrong[24]; letztere erregten mit λ 2537 im Ultraviolett, die übrigen arbeiteten mit sichtbarem Licht. Wir haben auf Grund der späteren Ergebnisse unsere eigenen Beobachtungen revidiert und eine ganze Anzahl von schwachen Linien gefunden, die wir, weil zu wenig gesichert, nicht verwendet hatten; wir haben nun unser (*m F* und *o F* gewonnenes) Streuspektrum nach Korrektur eines die Linie 1439 betreffenden Rechenfehlers mit den Spektren von Lespieau bzw. Ananthakrishnan

[21] R. Lespieau, M. Bourguel und R. Wakeman, Bull. Soc. chim. France 51/52 (1932) 400.

[22] K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 209.

[23] R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. 4 (1936) 82.

[24] L. Harris, A. A. Ashdown und R. T. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 852.

kombiniert, die Zahlenwerte gemittelt und neu zugeordnet. Das so abgeleitete Ramanspektrum, dem ziemliche Sicherheit zukommt, ist:

$\Delta\nu = 733\,(00)\,(k_1, e_2)$; $864\,(7b)\,(k_3, i_2, e_3, c_1)$; $1186\,(11)\,(k_3, i_2, f_3, e_3)$; 1439 $(k_2, e_3$; doppelt)[25]; $1503\,(0)\,(k_1, e_1?)$; $2852\,(0)\,(k_1?, e_1)$; $2953\,(1/2)\,(q_2, p_2?, k?, e?)$; $3010\,(8)\,(q_2, o_2, k_3, i_3, e_3)$; $3027\,(8)\,(q_2, o_2, k_3, i_3, e_2)$; $3079\,(3b)\,(q_1, o_1, k_3, i_1, e_1)$.

Der Zahlenindex neben der Erregerlinie gibt an, in wievielen der 3 herangezogenen Beobachtungen die betreffende Streulinie gefunden wurde; ein Fragezeichen bedeutet, daß die Streulinie auch anders zugeordnet werden kann; als relative Intensitäten wurden die eigenen Schätzungen verwendet, die bezüglich der Absolutwerte fast genau halb so groß sind als die von Ananthakrishnan angegebenen. Alle angegebenen Ramanlinien wurden mit guter Zahlenübereinstimmung auch von Harris gefunden; außerdem aber noch die Linien:

$\Delta\nu = 382\,(s\,s)$, $1022\,(m)$, $1454\,(m)$, $1873\,(s\,s)$.

Für diese Linien haben die übrigen Autoren keinerlei Andeutung erhalten; aus diesem Grunde und weil die amerikanischen Autoren gewisse Schwierigkeiten betreffend photochemische Einflüsse des ultravioletten Lichtes hatten, werden sie im weiteren weggelassen.

Im oberen Teil der Fig. 3 sind die Schwingungsformen für Cyclopropan schematisch angegeben. ω_1 = Pulsationsschwingung der Kette; ω_2, ω_3 sind die beiden anderen miteinander entartenden Schwingungsformen der Kette; ν, δ, γ sind die Typen der Valenz- und Deformationsschwingungen der 3 Methylengruppen; sie liegen 18 Schwingungsformen zugrunde.

Wir möchten diese Gelegenheit benützen, um einen zweifachen Fehler, der seinerzeit[22] gemacht und von anderen Autoren übernommen wurde, zu korrigieren: Regulär gebautes Cyclopropan hat nicht die Symmetriegruppe C_{3h} sondern D_{3h}; überdies sind in beiden Fällen *beide* Typen von entarteten Schwingungen raman-aktiv und depolarisiert[26]. Die Auswahlregeln für C_3H_6 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Auswahlregeln für Cyclopropan; D_{3h}.

C_3^z	σ_x	σ_h	p, dp, v = polar.; depolar.; verboten im R.-E. a, ia = aktiv, inaktiv in der Ultrarotabsorption						
s	s	s	A_1'	p	ia	ω_1		δ_1	ν_1
s	s	as	A_1''	v	a			δ_2	ν_2
s	as	s	A_2'	v	ia		γ_1		
s	as	as	A_2''	v	ia		γ_2		
e	e	s	C'	dp	a	$\omega_{2,3}$	γ_1	δ_1	ν_1
e	e	as	C''	dp	ia		γ_2	δ_2	ν_2
Symmetrie			Typus	Auswahl		Kette	CH		

[25] Vgl. dazu auch den Befund in S. Bhagavantam, Proc. Indian Acad. (A) 2 (1935) 86.

[26] G. Placzek hat diesen auf p. 90 seiner Arbeit (Leipziger Vorträge 1931) auftretenden Fehler selbst handschriftlich korrigiert.

Nach Tabelle 3 sind somit im Ramanspektrum zu erwarten:

	Kette	CH
Polarisierte Linien:	ω_1	δ_1, ν_1
depolarisierte Linien:	$\omega_{2,3}$	γ_1 γ_2, δ_1 δ_2, ν_1 ν_2

Das sind insgesamt 10 Linien, von denen noch einige infolge zufälliger Entartung frequenzgleich sein, andere wegen zu geringer Intensität unbeobachtet bleiben könnten. Doch wurden 11 Linien beobachtet; darunter zwei polarisierte starke ν(CH)-Frequenzen und insgesamt 5 ν(CH) statt der erwarteten drei. Irgend etwas stimmt hier nicht; was die Ursache dafür ist, läßt sich schwer angeben. Sicher ist nur, daß die folgende Zuordnung richtig ist. (Polarisationsmessungen von ANANTHAKRISHNAN [23].)

$\omega_{2,3}$ = 864 (7*b*) (depol.); ω_1 = 1186 (11) (pol.); ν_1 = 3010 oder 3027 (8) (polar.); ν_2 = 3079 (3*b*) (depol.).

Diese Unsicherheit macht eine eingehendere Diskussion der an den Derivaten gewonnenen Spektren, in denen wieder alle Schwingungsformen des Cyclopropylrestes Raman-aktiv sein sollten, unmöglich. Wir können nur die für das Weitere wesentliche qualitative Feststellung machen, daß sich das aus Fig. 1 abgeleitete Spektrum des Radicals $C_3H_5 \cdot CO$ in die an den Molekülen Nr. 2 und 3 gewonnenen Erfahrungen zwanglos einfügt und daß insbesondere die Pulsationsfrequenz und die ν(CH)-Frequenzen im Radicalspektrum an derselben Stelle liegen, wie in den übrigen Spektren. Da man dieselbe Aussage auch beim Vergleich der Spektren des Radicals $C_5H_9 \cdot CO$ und des Moleküles C_5H_{10} und seiner einfachen Derivate [27] erhält, so kann man wohl sicher sein, daß auch die entsprechenden aus dem Spektrum des Cyclobutyl-Radicals gewonnenen Aussagen für das noch unbekannte Cyclobutan gelten.

3. Ringspannung und Ringspektrum.

In Fig. 5 sind die in der früheren und jetzigen Mitteilung abgeleiteten Spektren der ringförmigen Radicale mit der Ringgliederzahl $n = 5, 4, 3, 2$ zusammengestellt. Leider ist die Analyse der Spektren von Ringen mit $n > 2$ noch wenig weit vorgeschritten; wir können daher von dem in Fig. 5 graphisch dargestellten Ergebnis derzeit nicht mehr zur Diskussion heranziehen als die gut bekannten CH-Valenz- und die Ringpulsationsfrequenzen.

[27] K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. **32** (1936) 229.

a) Die Festigkeit der CH-Bindungen in cyclischen Kohlenwasserstoffen.

Ein Blick auf die Fig. 5 zeigt, daß sich das strichliert eingegrenzte Frequenzgebiet der CH-Valenzschwingungen mit zu-

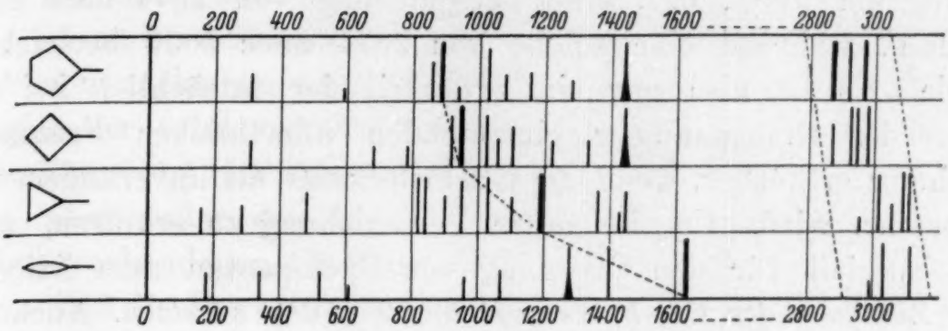


Fig. 5. Spektren der Radicale C_5H_9 bis C_2H_3.

nehmender Ringverengung nach höheren Werten verschiebt. Die Zahlenwerte für den Drei- und Zwei-Ring ermitteln wir wieder aus solchen Derivaten, deren Substituent keine CH-Bindung enthält. Es ergibt sich:

In $C_3H_5 \cdot CO \cdot OH$ . .	2960 (1?)	3015 (10*b*)	3065 (4)	3091 (5)	3105 (4)
„ $C_3H_5 \cdot CO \cdot Cl$ . . .	2956 (1?)	3021 (8)	3052 ($^1/_2$)	3094 (4)	3112 (5)
Im Mittel für C_3H_5 .	2958 (1)	3018 (9*b*)	3058 (3)	3092 (5)	3109 (5)
In $C_2H_3 \cdot CO \cdot OH$ . .	2996 (1)	3028 (2*b*)		3112 (5)	
„ $C_2H_3 \cdot CO \cdot Cl$ . . .	2982 (1)	3031 (6)		3116 (3)	
Im Mittel für C_2H_3 . .	2989 (1)	3030 (4)		3114 (4)	

In Tabelle 4 sind diese Mittelwerte mit den an den analogen Cyclopentan- und Cyclobutan-Derivaten in Mitteilung LXIV gewonnenen zusammengestellt. Die Zahlen zeigen, daß sich die CH-Frequenzen beim Übergang vom Fünf- zum Zwei-Ring um rund 150 cm^{-1} nach höheren Werten verschieben.

Es fragt sich nun, wieviel von dieser Erhöhung auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die CH-Schwingungen mit den Ringschwingungen gekoppelt sind und letztere durch die bei der Ringverengung eintretende Änderung der geometrischen Verhältnisse nach höheren Werten verschoben werden. Wir haben

Tabelle 4.
CH-Valenzfrequenzen.

in C_5H_9	—	2874 (7)	2922 (6)	2966 (11*b*)
„ C_4H_7	2868 (3)	2921 (7)	2952 (11)	2983 (10*b*)
„ C_3H_5	2958 (1)	3018 (9)	3058 (2)	3092 (5) 3109 (5)
„ C_2H_3	2989 (1)	3030 (4)	—	3114 (4)

die aus *diesem* Grund zu erwartende Erhöhung für die totalsymmetrische Schwingung mit Hilfe der seinerzeit [10] angegebenen, für ein Valenzkraftsystem giltigen Näherungsformeln überschlagsweise berechnet und für den Übergang $C_5H_9 \rightarrow C_2H_3$ eine Erhöhung um 0·8%, d. i. eine Verschiebung von 2874 nach 2897 erhalten, während eine solche von 2874 nach 3030 beobachtet wurde. Es ist also nur ein Bruchteil der tatsächlich bei zunehmender Ringspannung eintretenden allmählichen Frequenzerhöhung erklärbar, wenn die CH-Federkraft als unverändert angenommen wird. Um die ganze Verschiebung zu erklären, muß man speziell für den Übergang von Cyclopentan zum Äthylen eine *Zunahme der CH-Federkraft um 9—10% ansetzen.* Auch die viel genaueren Rechnungen von BONNER, DELFOSSE, MANNEBACK führen zu einem ähnlichen Ergebnis bezüglich der Kraftkonstanten der Äthylen-CH-Bindung.

b) Die Festigkeit der C·C-Bindung im Ring.

Hier, wo es sich um die C·C-Bindung selbst handelt, darf man Äthylen mit seiner grundsätzlich anders gebauten C:C-Doppelbindung nicht mehr in den Vergleich mit einbeziehen. Die totalsymmetrische Pulsationsschwingung bei der die Ringwinkel erhalten bleiben, hängt in einem Valenzkraftsystem *nur* von der in den C·C-Bindungen wirkenden Federkraft F ab; vernächlässigt man die Koppelung zwischen Ring- und CH-Schwingung und bezeichnet man die schwingenden Massen mit M, den Winkel $180/n$ mit γ, dann gilt:

$$\omega \sim 2 \sin \gamma \sqrt{\frac{F}{M}}.$$

Bezieht man die Rechnung auf den Wert 886, den die Frequenz der Pulsationsschwingung im Fünf-Ring aufweist, dann ergibt sich nach dieser Näherungsrechnung:

Ringgliederzahl . . $n=$	5	4	3
Erwartet . . . . . $\omega=$	(886)	1066	1305
Beobachtet . . . . $\omega=$	886	960	1184

Das heißt, die Pulsationsfrequenz bleibt umso mehr hinter dem Erwartungswert zurück, je geringer die Gliederzahl des Ringes ist.

Es fragt sich nun wieder, ob dieses Zurückbleiben auf eine Abnahme der Federkraft F oder darauf zurückzuführen ist, daß bei der Berechnung der Erwartung irgend welche Umstände, die dieses Zurückbleiben auch ohne Änderung von F rechtfertigen

würden, nicht berücksichtigt wurden. In der Tat ist die Vernachlässigung der Koppelung zwischen Ring- und CH-Deformationsschwingung ein solcher Umstand; berücksichtigt man diese Koppelung, so erhält man tiefere Erwartungswerte, wenn auch nicht so tiefe, als der Beobachtung entsprechen. Andererseits aber ist zu berücksichtigen, daß es sich nach allen sonstigen Erfahrungen nicht um reine Valenzkraftsysteme handelt. Das zur Gruppe der totalsymmetrischen Bewegungen (1 Ring-, 1 CH-Deformations-, 1 CH-Valenzschwingung) gehörige Potential enthält dann aber außer den im Potentialansatz für ein Valenzkraftsystem vorhandenen Gliedern noch andere. Dies muß zur Folge haben, daß die Erwartungswerte vergrößert werden; die Differenz zwischen Erwartung und Beobachtung nimmt wieder zu und erfordert, um Übereinstimmung zu erhalten, Verkleinerung von *F*.

Solange die Ringspektren nicht restlos bekannt und analysiert sind, ist es nicht möglich eine bessere theoretische Näherung zur Ableitung von Erwartungswerten zu verwenden.

Wir müssen uns daher damit begnügen festzustellen: *Derzeit hat es den Anschein, als ob mit zunehmender* Ringverengung bzw. *Ringspannung die Federkraft zwischen den C-Atomen der wahren Ringe* (der Zweier-„Ring" ist nicht einzubeziehen) *abnimmt.*

4. Das Spektrum der Esterkette in tertiären Butylestern.

Für die Orientierung im Spektrum von Säureestern ist es oft von großem Nutzen, die meist sehr lagenkonstanten Frequenzen der Esterkette zu kennen. H. C. Cheng[2] hat diesbezügliche Angaben für die Ketten der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butylester abgeleitet. Tertiäre Butylester wurden hingegen bisher von den Spektroskopikern überhaupt nicht untersucht und sind auch in der chemischen Literatur nicht allzuhäufig anzutreffen. In Fig. 6 stellen wir die bisherigen Beobachtungen an solchen Estern zusammen, leiten aus den lagenkonstanten Linien einerseits, aus der Kenntnis der zur Kette R·CO gehörigen Linien andererseits das zur Esterkette $OC(CH_3)_3$ gehörige Spektrum ab (vorletzte Zeile) und vergleichen dieses mit dem Spektrum des tertiären Butylalkoholes $HO \cdot C(CH_3)_3$ (unterste Zeile).

Der Vergleich der beiden letzten Zeilen zeigt, daß auch hier der Typus des Alkoholspektrums im Spektrum der Esterkette wiederzufinden ist. Der größte Teil der bestehenden Unterschiede wird ohneweiters verständlich, wenn man sich daran

erinnert, daß die im Alkoholspektrum depolarisierten[28] Linien zu den entarteten Schwingungen[29] eines tetraedrischen Systemes YZX_3 (Symmetrie C_{3v}) gehören, die bei weiterer Symmetriestörung (Ersatz von H in $OH \cdot C(CH_3)_3$ durch $R \cdot CO$) aufspalten können.

Auch die CHENGschen Angaben bezüglich des Einflusses der Verzweigung der Esterkette auf die Höhe der CO-Frequenz

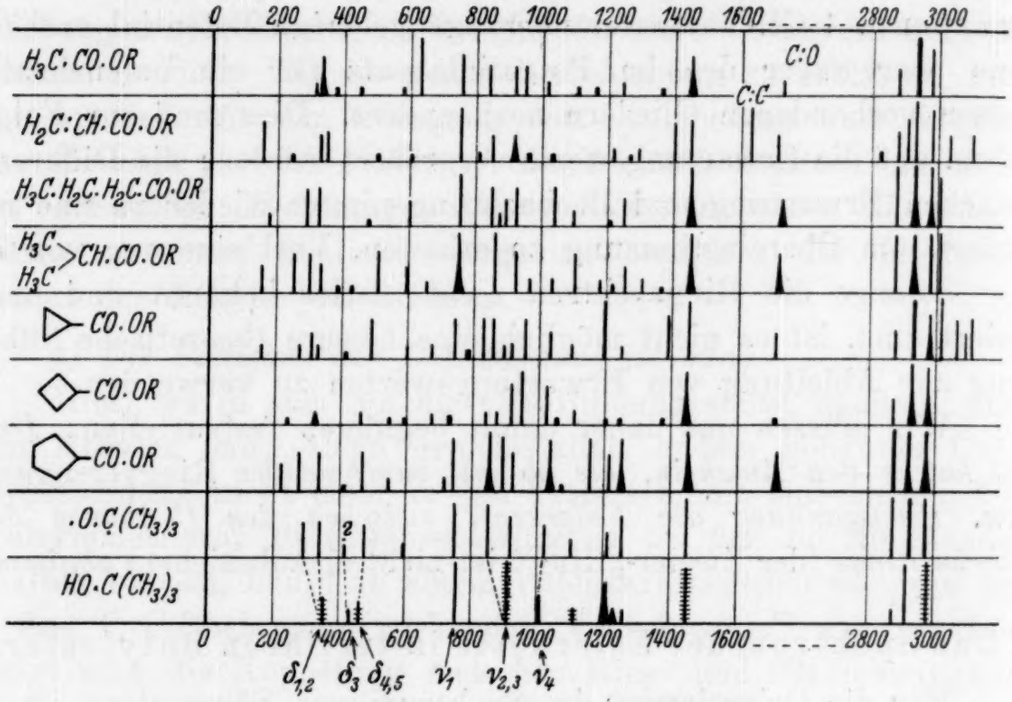


Fig. 6. Spektrum von tertiären Butylestern.

lassen sich nun vervollständigen. Die folgenden Zahlen zeigen den Gang der CO-Frequenz, das einemal, wenn der *Alkylrest* der Säure in α- bzw. β-Stellung verzweigt wird und das anderemal, wenn die Verzweigung in der *Esterkette* in β-Stellung erfolgt.

I.		II.		III.	
$H_3C \cdot CO \cdot OR$	1736	$H_3C \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$	1733	$R \cdot CO \cdot OCH_3$	1726
$H_3C \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$	1731	$H_3C \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$	1732	$R \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_3$	1723
$(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OR$	1729	$(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$	1731	$R \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$	1720
$(H_3C)_3C \cdot CO \cdot OR$	1728	fehlt		$R \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$	1718

Der Vergleich des Ganges der CO-Frequenz in den Reihen I, II, III zeigt: Die in I bemerkbare Erniedrigung der CO-Frequenz bei Verzweigung in α-Stellung verschwindet fast völlig,

[28] B. TRUMPY, Z. Physik **98** (1936) 672.

[29] Bezüglich der Bezeichnung und der Schwingungsformen vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340, Fig. 2.

wenn eine Methylengruppe zwischen die Verzweigungsstelle und die CO-Gruppe eingeschoben, wenn also in β-Stellung verzweigt wird. Das Einschieben eines O-Atomes zwischen CO-Gruppe und Verzweigungsstelle verhindert dagegen die Wirkung der Verzweigung nicht. Es bestätigt sich der Satz: *Dem Sauerstoffatom kommt die abschirmende Wirkung, den die Methylengruppe besitzt, nicht zu.*

Anhang.

1. *Isobuttersäure-n-propylester*, $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Herstellung durch Veresterung der Säure. $Sdp._{721}$ 134·0—135·4°; $Sdp._{760}$ 135·8—137·2° (Lit. 142·7°). $n_d^{19·8}$ = 1·3969. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2155, m. F., t = 14; Pl. 2156, o. F., t = 12; Ugd. s., Sp. st., n = 42.

Δν = 291 (3 *b*) (*e*); 351 (0) (*e*); 436 (1) (*e*, *c*); 515 (½) (*e*, *c*); 600 (0) (*e*, *c*); 816 (2) (*k*, *e*); 882 (3) (*k*, *e*); 960 (2) (*k*, *e*); 1036 (2) (*k*, *e*); 1104 (1) (*k*, *e*); 1199 (0) (*k*, *e*); 1288 (2) (*k*, *e*); 1314 (2) (*e*); 1346 (2) (*k*, *e*); 1452 (5 *sb*) (*k*, *f*, *e*); 1726 ± 3½ (2 *b*) (*e*); 2873 (6 *b*) (*k*, *e*); 2910 (6) (*q*, *k*, *e*); 2933 (12) (*q*, *k*, *e*); 2975 (8 *b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

2. *Isobuttersäure-i-propylester*, $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Herstellung aus dem Säurechlorid durch halbstündiges Sieden mit Isopropyl-alkohol. Übliche Reinigung, zweimalige Destillation. $Sdp._{731}$ 118·0—119·5°; $Sdp._{760}$ 119·2—120·7° (Lit. 128°). $n_d^{19·9}$ = 1·3866. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2166, m. F., t = 18; Pl. 2167, o. F., t = 12; Ugd. s. s., Sp. m., n = 53.

Δν = 151 (3) (*e*?); 280 (3) (± *e*); 453 (3) (*k*, *e*, *c*); 505 (½) (*k*, *e*); 529 (½) (*e*, *c*); 597 (1) (*k*, *e*); 648 (½) (*e*); 818 (3) (*k*, *e*); 846 (5) (*k*, *i*, *g*, *e*, *c*); 898 (4) (*k*, *e*); 940 (2) (*k*, *e*); 1106 (3) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1144 (½) (*k*, *e*); 1184 (½) (*k*, *e*); 1334 (1 *b*) (*k*, *e*); 1381 (½) (*e*); 1454 (5 *b*) (*k*, *e*); 1725 ± 5½ (2 *b*) (*e*); 2728 (2) (*k*); 2764 (00) (*k*); 2874 (5) (*k*, *i*, *e*); 2918 (10 *b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2943 (10) (*q*, *k*); 2979 (10 *b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

3. *Isobuttersäure-tertiär-butylester*, $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung aus den Säurechlorid analog den anderen tertiären Butylestern (vgl. z. B. Nr. 9 und 16). Vor der Aufnahme zweimalige Fraktionierung. $Sdp._{32}$ 39·5°; $Sdp._{760}$ 126·7° (Lit. Unbekannt). $n_d^{20·1}$ = 1·3921. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2247, m. F., t = 18; Ugd. s., Sp. st.; Pl. 2248, o. F., t = 12; Ugd. st., Sp. sst.; n = 60.

Δν = 157 (2?) (*e*); 248 (3) (± *e*); 298 (3) (*e*); 330 (2) (*e*); 390 (½) (*e*); 425 (½) (*k*, *e*, *c*); 503 (3) (*k*, *e*, *c*); 594 (2) (*k*, *e*, *c*); 656 (1) (*k*, *e*); 751 (5 *b*) (*k*, *f*, *e*, *c*); 850 (6) (*k*, *f*, *e*, *c*); 922 (3) (*k*, *e*); 964 (1) (*k*, *e*); 1037 (1) (*k*, *e*); 1102 (3) (*k*, *e*); 1174 (1) (*k*, *e*); 1216 (½) (*k*, *e*); 1253 (2) (*k*, *e*); 1302 (1) (*k*, *e*); 1365 (½?) (*e*); 1455 (6 *b*) (*k*, *e*); 1722 ± 5½ (3 *b*) (*e*); 2729 (2?) (*k*); 2875 (5) (*k*, *i*, *e*); 2930 (12 *b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2977 (10) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3006 (6) (*q*, *k*).

4. *Acrylsäure*, $H_2C:CH \cdot CO \cdot OH$. Herstellung aus β-Chlorpropionsäure (Chem. Zentralbl. 1921, III. 820). Vor der Aufnahme zweimalige Vakuumdestillation. $Sdp._{11}$ 39·5—40·2° (Lit. $Sdp._{14}$ 48·5°). Brechungsexponent wegen Trübung nicht bestimmt. Bisherige Beobachtung: Bourguel-Piaux[30]. Pl.-Nr. 2135, m. F., t = 14; Pl. 2136, o. F., Sp. 0·04, t = 20; Ugd. m., Sp. st.; n = 40.

Δν = 308 (2 *b*) (*k*, *e*); 340 (1) (*k*, *e*); 502 (2 *b*) (*k*, *e*, *c*); 629 (1) (*k*, *e*); 706 (0) (*e*); 813 (1) (*e*); 861 (4) (*k*, *e*); 980 (2 *b*) (*k*, *e*); 1042 (½) (*k*, *e*); 1068 (2 *b*) (*k*, *e*); 1104

[30] M. Bourguel und L. Piaux, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 1958.

(½) (*e*); 1234 (3*b*) (*k*, *e*); 1282 (6*b*) (*k*, *e*); 1302 (1) (*k*?); 1396 (4) (*k*, *e*); 1435 (2) (*k*, *e*); 1637 (8) (*k*, *f*, *e*); 1657±8 (6*b*) (*e*); 1725 (2) (*e*); 2996 (1) (*q*, *k*); 3028 (2*b*) (*q*, *k*, *i*); 3112 (5) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*).

Bezüglich der Hauptlinien ober 800 cm^{-1} herrscht gute Übereinstimmung mit den Angaben der französischen Autoren. Gegen Ende unserer Aufnahme o. F. scheint spurenweise Polymerisierung eingetreten zu sein. Die Frequenz 3028 ist wegen Überdeckung mit anderen Linien weniger sicher.

5. *Acrylsäure-methylester*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot OCH_3$. Die Darstellung dieses und der anderen Ester mit Ausnahme des Tertiärbutylesters erfolgte durch Abspaltung von HCl (mittels Dimethylanilin) aus den entsprechenden β-Chlorpropionsäureestern (A. 470, 298), die selbst, wie üblich, aus der Säure und dem entsprechenden Alkohol mit HCl erhalten wurden. Vor der Aufnahme wurden die Ester mehrmals destilliert, *n*- und *i*-Propylester im Vakuum. Die Siedepunktsangaben für Normaldruck haben, da Polymerisation eintrat, nur bedingten Wert.

Für den Methylester wurde gefunden: $Sdp._{741}$ 78—79°; $Sdp._{760}$ 78·7—79·7° (Lit. $Sdp._{761}$ 80·5); $n_d^{19·2}=1·4022$ (Lit. $n_d^{18}=1·4117$). Aufnahme auf Pl. 2160, m. F., t=12, Ugd. s., Sp. st. Ferner stand ein Präparat der I. G.-Farben-Industrie zur Verfügung, das bei 78·2—80·8° siedete; es wurde zweimal aufgenommen. Pl.-Nr. 1907, m. F., t=16; Pl. 1908, o. F., Sp. 0·04, t=20; Ugd. s., Sp. st. — Diese 3 Aufnahmen wurden mit der seinerzeit[3] auf Pl. 1329, m. F., erhaltenen vereinigt und aus n=52 Streulinien das folgende Ramanspektrum abgeleitet:

Δν=231 (4) (*e*, *c*); 350 (3) (*e*, *c*); 469 (4) (*e*, *c*); 521 (2) (*k*, *e*, *c*); 620 (1) (*e*, *c*); 659 (½) (*e*?); 807 (1) (*k*, *e*); 854 (8) (*k*, *i*, *e*, *c*); 969 (3) (*k*, *e*); 993 (2) (*k*, *e*); 1065 (3) (*k*, *e*); 1182 (2) (*k*, *e*); 1207 (2*b*) (*k*, *e*); 1283 (4*b*) (*k*, *e*); 1400 (6) (*k*, *e*); 1444 (3*b*) (*k*, *e*); 1632 (10) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1722±7 (8) (*e*); 2853 (2) (*k*); 2954 (10) (*q*, *k*, *e*); 2992 (4) (*q*, *k*, *e*); 3036 (9) (*q*, *k*); 3066 (3) (*q*, *k*); 3104 (4) (*q*, *p*, *k*).

6. *Acrylsäure-äthylester*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot OC_2H_5$. Darstellung wie oben. $Sdp._{738}$ 98·6—99·2°; $Sdp._{760}$ 99·5—100·1° (Lit. $Sdp._{761}$ 99·8°); $n_d^{19·4}=1·4059$ (Lit. $n_d^{18}=1·4072$). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2159, m. F., t=10; Ugd. s. s., Sp. m.; n=27.

Δν=163 (2*b*) (±*e*); 317 (1) (*e*); 368 (2*b*) (*e*, *c*); 426 (00) (*e*?); 475 (0) (*e*); 518 (0) (*e*, *c*); 572 (00) (*e*); 788 (0) (*e*); 860 (3) (*e*, *c*); 902 (00) (*e*); 963 (½) (*e*); 1025 (1) (*e*); 1061 (2) (*e*); 1110 (2) (*e*); 1194 (2) (*e*); 1285 (3*b*) (*e*); 1405 (3) (*e*); 1449 (2) (*e*); 1635 (7) (*f*, *e*); 1718±9½ (4) (*e*); 2933 (00) (*e*); 2982 (00) (*e*).

7. *Acrylsäure-n-propylester*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot OC_3H_7$. Darstellung wie oben. $Sdp._{55}$ 51·4°; $Sdp._{760}\sim 119°$ (Lit.: Sdp. unbekannt). $n_d^{19·4}=1·4131$ (nach d. Belichtung). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2178, m. F., t=12; Pl.-Nr. 2179, o. F., t=8. Bei Aufnahme o. F. sehr starker Ugd. und beginnende Polymerisation. n=44.

Δν=331 (1) (*e*); 418 (½) (*e*, *c*); 511 (0) (*e*, *c*); 605 (1) (*e*, *c*); 834 (½) (*e*); 896 (2) (*k*, *e*); 961 (2) (*e*); 1035 (2) (*k*, *e*); 1063 (2) (*k*, *e*); 1137 (0) (*e*); 1190 (2) (*k*, *e*); 1279 (4*b*) (*k*, *e*); 1339 (00) (*e*); 1405 (4) (*e*); 1447 (3) (*e*); 1635 (7) (*e*); 1720±8 (4) (*e*); 2729 (½) (*p*?); 2875 (4) (*k*, *e*); 2939 (6) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2978 (2) (*q*, *e*); 3039 (2) (*q*, *p*, *k*); 3107 (2) (*q*, *p*, *o*, *k*).

8. *Acrylsäure-i-propylester*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot OCH(CH_3)_2$. Darstellung wie oben. $Sdp._{100}$53°; $Sdp._{760}$110·0° (Lit. Sdp. unbekannt). $n_d^{18·3}=1·4072$. Bisherige Beobach-

tung: keine. Pl.-Nr. 2174, m. F., t = 12; Pl. 2175, o. F., t = 7½; Ugd. m., Sp. st., n = 69.

Δν = 165 (4) (*e*); 331 (4) (*f*, ±*e*, *c*); 443 (3) (*e*, *c*); 533 (1) (*e*, *c*); 602 (1) (*e*, *c*); 827 (5) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 880 (2) (*k*, *e*); 940 (3) (*k*, *e*); 962 (½) (*k*, *e*); 1060 (2) (*k*, *e*); 1104 (1) (*k*, *e*); (1146 (2) (*k*, *e*); 1176 (½) (*e*); 1201 (2) (*k*, *e*); 1276 (3) (*k*, *e*); 1295 (3) (*k*, *i*, *e*); 1342 (2) (*k*, *e*); 1407 (5) (*k*, *i*, *e*); 1454 (3*b*) (*k*, *e*); 1615 (1) (*e*?); 1638 (7) (*k*, *e*); 1717 ± 7 (4*b*) (*e*); 2731 (2) (*p*, *o*, *k*); 2873 (3) (*k*, *e*); 2920 (3) (*q*, *k*); 2939 (8) (*q*, *k*, *e*); 2984 (8*b*) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3039 (2) (*q*, *p*, *o*, *k*); 3107 (2) (*q*, *p*, *o*, *k*).

9. *Acrylsäure-tert.-butylester*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung: 0·3 Mol β-Chlorpropionsäurechlorid wurden zu einem Gemisch von 0·4 Mol Tert. Butylalkohol und 0·8 Mol Dimethylanilin bei etwa 60° zutropfen gelassen, und dann ½ Stunde auf 150° erwärmt. Der Acrylsäureester wurde im Vakuum bei 60° abdestiliert und noch zweimal im Vakuum fraktioniert. Sdp.$_{26}$ 30·0—30·8° (Lit. Sdp. unbekannt). $n_d^{19·4} = 1·4074$. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2206, m. F., t = 12; Pl. 2207, o. F., t = 8; Ugd. s. s., Sp. m.; n = 54.

Δν = 154 (3) (*e*, +*b*); 245 (00) (*e*); 323 (2) (*k*, *e*); 344 (2) (*k*, *e*, *c*); 501 (½) (*e*, *c*); 600 (½) (*e*, *c*); 752 (4) (*k*, *f*, *e*, *c*); 806 (00) (*e*); 843 (2) (*k*, *e*); 916 (2*b*) (*k*, *e*); 959 (½) (*e*); 1027 (0) (*k*, *e*); 1216 (1) (*k*, *e*); 1264 (0) (*k*, *e*); 1293 (1) (*k*, *i*, *e*); 1400 (3) (*k*, *e*); 1450 (3) (*k*, *e*); 1634 (4) (*k*, *f*, *e*); 1714 ± 6½ (2) (*e*); 2826 (00) (*k*); 2882 (2) (*k*, *e*); 2902 (3) (*k*); 2932 (6) (*q*, *k*, *e*); 2980 (5) (*q*, *k*, *e*); 3034 (2) (*q*, *p*, *k*); 3102 (2) (*q*, *p*, *k*).

10. *Acrylsäure-chlorid*, $H_2C:CH\cdot CO\cdot Cl$. Darstellung aus acrylsaurem Na und $POCl_3$ [A. ch. (7) 2,161]. Zur Aufnahme wurde unter Feuchtigkeitsausschluß direkt in das Ramanrohr destilliert. Sdp.$_{722}$ 71·8—72·2°, Sdp.$_{760}$ 73·2—73·6° (Lit. Sdp.? = 75—76°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2158, m. F., Sp. 0·04, t = 19; Pl. 2229, m. F., Sp. 0·04, t = 9; Pl. 2230, o. F., Sp. 0·06, t = 7; Ugd. s. bis m., Sp. s. st., n = 43. Auch auf der unterbelichteten Platte Nr. 2229 ist die CO-Frequenz *nicht* doppelt.

Δν = 181 (1) (*e*); 261 (4) (*k*, ±*e*, +*a*); 377 (2) (*e*, *c*); 435 (8*b*) (*k*, *g*, ±*e*, *c*); 489 (2) (*e*); 605 (5) (*k*, *i*, *e*, *c*); 700 (3) (*k*, *i*, *e*); 980 (2) (*k*, *e*); 1072 (1) (*k*, *e*); 1142 (2) (*k*, *e*); 1282 (6) (*k*, *e*); 1392 (6) (*k*, *e*); 1609 (10) (*k*, *i*, *e*); 1752 ± 8 (9*b*) (*e*); 2982 (1) (*q*, *k*, *e*); 3031 (6) (*q*, *p*, *k*, *i*); 3116 (3) (*q*, *o*, *k*).

11. *Cyclopropan-carbonsäure*, $C_3H_5\cdot CO\cdot OH$. Darstellung aus Cyclopropylcyanid (vgl. Mitteilung LXXII) durch fünfstündiges Kochen mit 20%iger wässeriger KOH. Zweimalige Destillation. Sdp.$_{12}$ 77·4°; Sdp.$_{760}$ 180—183° unter teilweiser Polymerisierung. (Lit. 182—184°). $n_d^{18·1} = 1·4383$. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2223, m. F., Sp. 0·06, t = 14; Pl. 2224, o. F., Sp. 0·04, t = 20; Ugd. s. bis m., Sp. st.; n = 58.

Δν = 170 (1?) (*e*); 276 (3) (*k*, ±*e*); 306 (0) (*e*); 463 (4) (*f*, *e*, *c*); 504 (2) (*k*, *e*, *c*); 635 (1) (*k*, *e*); 773 (4) (*k*, *f*, *e*, *c*); 824 (7*b*) (*k*, *i*, *e*, *c*); 898 (3) (*k*, *e*); 935 (5) (*k*, *i*, *e*); 1031 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1101 (2) (*k*, *i*, *e*); 1190 (8) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1362 (3*b*) (*k*, *e*); 1430 (4*b*) (*k*, *e*); 1455 (3) (*k*, *e*); 1645 ± 9½ (3*b*) (*e*); 2960 (1?) (*q*?, *k*?, *e*?); 3015 (10*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3065 (4) (*k*); 3091 (5) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3105 (4) (*q*, *p*, *k*).

12. *Cyclopropan-carbonsäure-methylester*, $C_3H_5\cdot CO\cdot OCH_3$. Dieser und die anderen Ester — abgesehen vom tert. Butylester — wurden auf die übliche Weise durch Veresterung der Säure mit konz. Schwefelsäure dargestellt. Vor der Aufnahme wurde jeweils mehrmals destilliert. Sdp.$_{726}$ = 113·2—113·5°, Sdp.$_{760}$ 114·6 bis 114·9° (Lit. Sdp.$_{764}$ = 119°). $n_d^{20·1} = 1·4181$ (Lit. $n_d^{19·1} = 1·4144$). Bisherige Beob-

achtung: keine. Pl.-Nr. 2225, m. F., t=14; Pl. 2226, o. F., t=9; Ugd. s., Sp. st.; n=53.

$\Delta\nu$=205 (0) (*e*); 282 ($^1/_2$) (*e*); 332 (0) (*e*); 424 (5) (*k, i, f, ±e, c*); 476 ($^1/_2$) (*k, e*); 600 (00) (*e, c*); 649 (0) (*e*); 783 (1) (*k, f, e*); 824 (5) (*k, e, c*); 840 (5) (*k, e*); 900 (4) (*k, i, e*); 1005 (3) (*k, e*); 1033 (1) (*k, e*); 1096 (0) (*k, e*); 1191 (6) (*k, f, e*); 1382 (3) (*k, e*); 1426 (1) (*k, e*); 1451 (4*b*) (*k, e*); 1723±7 (3*b*) (*e*); 2742 ($^1/_2$) (*e*); 2854 (2) (*k, e*); 2954 (4*b*) (*q, p, k, e*); 3016 (9*b*) (*q, k, e*); 3061 (3) (*k*); 3090 (5*b*) (*k, e*); 3106 (2*b*) (*q, o*).

13. *Cyclopropan-carbonsäure-äthylester,* $C_3H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Darstellung siehe Methylester. $Sdp._{719}$ 130·8—131·2°; $Sdp._{760}$ 132·6—133·0° (Lit. $Sdp._{745}$ 134°). $n_d^{17·9}$=1·4203 (Lit. n_d^{15}=1·4217). Bisherige Beobachtung: keine. Zweimal dargestellt und viermal aufgenommen. Pl.-Nr. 2122, m. F., t=14; Pl. 2123, o. F., t=9; Pl. 2227, m. F., t=14; Pl. 2228, o. F., t=9. Ugd. s. bis m., Sp. st.; n=65.

$\Delta\nu$=276 (3*b*) (±*e*); 359 (5) (±*e, c*); 433 (0) (*e*); 479 (2) (*k, i, e, c*); 602 ($^1/_2$) (*k, e, c*); 669 (0) (*e*); 737 (0) (*e*); 778 (2) (*k, e*); 823 (4) (*k, e, c*); 862 (4) (*k, e*); 898 (2) (*k, e*); 944 (3) (*k, e*); 1030 (5*b*) (*k, e*); 1102 (3) (*k, i, e*); 1122 (3) (*k, e*); 1196 (8*b*) (*k, i, e*); 1269 (0) (*k, e*); 1348 (0) (*k, e*); 1452 (6*b*) (*k, f, e*); 1719±7$^1/_2$ (4*b*) (*e*); 2870 (1) (*p, k, e*); 2933 (6) (*q, k, e*); 2974 (2*b*) (*q, k, e*); 3015 (9) (*p, k, e*); 3063 (4) (*k*); 3091 (6) (*q, o, k, i, e*); 3114 (1) (*q, k*).

14. *Cyclopropan-carbonsäure-n-propylester,* $C_3H_5 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Darstellung: siehe Methylester. $Sdp._{720}$ 151·8—152·2°; $Sdp._{760}$ 153·7—154·1° (Lit. Unbekannt). $n_d^{20·1}$=1·4239 (Lit. Unbekannt). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2240, m. F., t=14; Pl. 2241, o. F., t=9; Ugd. s., Sp. st., n=64.

$\Delta\nu$=160 (2) (±*e*); 218 ($^1/_2$) (*e*); 300 (3) (±*e*); 349 (2) (*e*); 395 (2) (*e, c*); 497 (1) (*k, e, c*); 600 (0) (*e, c*); 654 (0) (*k, e*); 747 ($^1/_2$) (*k, e, c*); 784 (2) (*k, e*); 820 (6*b*) (*k, e*); 836 (5*b*) (*k, e*); 896 (5*b*) (*k, e*); 972 (4) (*k, e*); 1032 (3) (*k, e*); 1098 (3) (*k, e*); 1194 (6) (*k, e*); 1240 (2) (*k, e*); 1286 ($^1/_2$) (*k, e*); 1451 (6*b*) (*k, f, e*); 1719±6 (4*b*) (*e*); 2760 ($^1/_2$) (*k*); 2864 (2?) (*k*); 2880 (6) (*p, k, e*); 2935 (8) (*q, p, k, e*); 2958 (2) (*k, e*); 3013 (5) (*q, k, c*); 3062 (3) (*k*); 3085 (5) (*q, p, o, k, i, e*); 3107 (1?) (*q*).

15. *Cyclopropan-carbonsäure-i-propylester,* $C_3H_5 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Darstellung: siehe Methylester. $Sdp._{718}$ 139·6—140·4°. $Sdp._{760}$ 141·5—142·3° (Lit. Unbekannt). $n_d^{20·4}$=1·4186. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2235, m. F., t=14; Pl. 2236, o. F., t=9; Ugd. s., Sp. st., n=58.

$\Delta\nu$=159 (2) (*e*); 269 (0) (*e*); 293 (4) (±*e*); 428 (3) (*i, e, c*); 493 (2) (*e, c*); 590 (0) (*e, c*); 666 (1) (*k, e*); 821 (4) (*k, e, c*); 855 (4) (*k, f, e*); 899 (3) (*k, e*); 965 (4) (*k, e*); 1030 (2) (*k, e*); 1104 (3*b*) (*k, e*); 1148 (1) (*k, e*); 1192 (6*b*) (*k, e*); 1272 (0) (*k, e*); 1331 (2) (*k, e*); 1392 (2) (*k, e*); 1452 (4) (*k, e*); 1716±6$^1/_2$ (3) (*e*); 2921 (2) (*q, k, e*); 2942 (7) (*q, k, e*); 2982 (4) (*q, k, e*); 3014 (5*b*) (*q, k, e*); 3062 (3) (*k*); 3092 (2*b*) (*q, o, k, i, e*); 3106 (1?) (*q*).

16. *Cyclopropan-carbonsäure-tert.-butylester,* $C_3H_5 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung: 10 *g* Säurechlorid wurden bei 60° zutropfen gelassen zur äquivalenten Menge tert. Butylalkohol und einem geringen Überschuß Diäthyl-anilin. Nach kurzem Erwärmen wurde der Ester im Vakuum abdestilliert und noch zweimal im Vakuum fraktioniert. $Sdp._{12}$ 41·6—42·4 (Lit. Unbekannt). $n_d^{19·8}$=1·4213. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2234, m. F., t=14; Ugd. s. s., Sp. st.; Pl. 2243, o. F., Sp. 0·04, t=20; letztere Aufnahme wegen überstarken Ugd's. fast nur im Violett verwendbar. n=60.

$\Delta\nu = 157$ (1?) (*e*); 267 (1) (*e*); 303 (2) ($\pm e$); 325 (1) (*e*); 417 ($^1/_2$) (*e*); 486 (3) (*k*, *e*, *c*); 601 (1) (*k*, *e*, *c*); 669 (1) (*k*, *e*); 741 (3) (*k*, *e*, *c*); 786 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 822 (2) (*k*, *e*, *c*); 856 (3) (*k*, *e*, *c*); 890 (1) (*k*, *e*); 918 (1) (*k*, *e*); 954 (3) (*k*, *e*); 1033 (2) (*k*, *e*); 1096 (1) (*e*); 1196 (5) (*k*, *f*, *e*); 1244 (1) (*e*); 1385 (3) (*k*, *e*); 1452 (5) (*k*, *e*); 1717 $\pm$ 8 (2) (*e*); 2875 (2) (*p*, *k*, *e*); 2929 (8) (*q*, *k*, *e*); 2980 (3*b*) (*q*, *e*); 3013 (6) (*q*, *k*, *e*); 3060 (3) (*k*); 3090 (2) (*q*, *e*); 3106 (3) (*q*, *k*, *e*).

17. *Cyclopropan-carbonsäure-chlorid,* $C_3H_5 \cdot CO \cdot Cl$. Darstellung aus der Säure und $SOCl_2$. Zweimal fraktioniert. $Sdp._{723}$ 117·9—118·0°; $Sdp._{760}$ 119·5 bis 119·6° (Lit. $Sdp._{739}$ 118—119°; $Sdp._{754}$ 120—122°; $Sdp._{760}$ 119°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2232, m. F., t = 14; Pl. 2233, o. F., t = 9; Ugd. s., Sp. st., n = 58.

$\Delta\nu = 228$ (2) (*k*, *e*, *c*); 337 (4*b*) (*k*, $\pm e$, *c*); 411 (4) (*k*, $\pm e$); 433 (7) (*k*, $\pm e$, *c*); 472 (1) (*k*, *e*); 541 (5) (*k*, $\pm e$, *c*); 690 (3) (*k*, *e*); 812 (4) (*k*, *e*, *c*); 844 (3) (*k*, *e*); 868 (3) (*k*, *e*); 958 (4*b*) (*k*, *e*); 1038 (3) (*k*, *i*, *e*); 1107 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1195 (6*b*) (*k*, *e*); 1355 (4) (*k*, *e*); 1425 (1) (*k*, *e*); 1447 (3) (*k*, *e*); 1770 $\pm$ 8 (4*b*) (*e*); 2956 (1?) (*q*, *k*); 3021 (8) (*q*, *k*, *i*, *e*); 3052 ($^1/_2$) (*k*); 3095 (4) (*q*, *k*, *e*); 3112 (5) (*q*, *p*, *k*).

18. *Essigsäure-tertiär-butylester,* $H_3C \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung analog wie bei Nr. 16; vor der Aufnahme mehrmalige Destillation. $Sdp._{730}$ 95·1—96·5°; $Sdp._{760}$ 96·3—97·7° (Lit. 97·8°). $n_d^{17·8} = 1·3888$; $n_d^{20·0} = 1·3870$ (Lit. $n_d^{18} = 1·3887$; $n_d^{25} = 1·3838$). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2203, m. F., t = 14; Ugd. s., Sp. m.; Pl. 2205, o. F., t = 20, Ugd. st., Sp. st., n = 42.

$\Delta\nu = 317$ (1) (*e*); 336 (3*b*) (*i*, *e*, *c*); 370 (0?) (*e*); 451 (0) (*e*, *c*); 583 (0?) (*e*); 630 (5) (*k*, *i*, *e*, *c*); 757 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 838 (2) (*k*, *e*, *c*); 917 (2) (*k*, *e*); 945 (2) (*k*, *e*); 1014 (1) (*e*); 1112 (0) (*e*); 1163 (0) (*e*); 1242 (1) (*k*, *e*); 1361 (0) (*e*); 1450 (3) (*k*, *e*); 1725 $\pm$ 6$^1/_2$ (0) (*e*); 2878 (2) (*k*, *i*, *e*); 2934 (8) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2978 (4) (*q*, *p*, *k*, *e*).

19. *n-Buttersäure-tertiär-butylester,* $H_7C_3 \cdot CO \cdot OC(CH_3)_3$. Darstellung analog wie bei Nr. 16; vor der Aufnahme zweimalige Vakuum-Fraktionierung. $Sdp._{14}$ 36—37°; $Sdp._{725}$ 144—145°; $Sdp._{760}$ 145—146·6° (Lit. Unbekannt). $n_d^{17·5} = 1·4001$ (Lit. Unbekannt). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2210, m. F., t = 14; Ugd. s., Sp. st., Pl. 2211, o. F., t = 12, Ugd. sst., Sp. sst.; n = 46.

$\Delta\nu = 174$ (1) (*e*); 290 (3) ($\pm e$); 324 (3) (*e*, *c*); 479 (0) (*e*); 600 (2) (*k*, *i*, *e*, *c*); 748 (4) (*k*, *e*, *c*); 846 (3) (*k*, *e*, *c*); 869 (1) (*k*, *e*); 893 (2) (*k*, *e*); 922 (3) (*k*, *e*); 1038 (3) (*k*, *e*); 1097 (1) (*e*); 1158 (0) (*e*); 1203 (0) (*e*); 1250 (2) (*k*, *e*); 1453 (8*b*) (*k*, *e*); 1579 (0) (*e*); 1725 $\pm$ 10 (2*b*) (*e*); 2877 (6) (*p*, *k*, *e*); 2931 (12*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2978 (8*b*) (*q*, *o*, *k*, *e*); 3003 (4) (*q*, *k*).

Studien zum Ramaneffekt

LXXII. Stickstoffkörper 4: Nitrile

Von

A. W. Reitz und R. Skrabal

152. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 13. 5. 1937)

Wir haben neu aufgenommen die Ramanspektren von iso-Butyro- und n-Valeronitril, ferner von Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentylcyanid; zur Wiederholung gelangten, da wir Zweifel an der Vollständigkeit der bisherigen Beobachtungen hegten, die Messungen an Aceto-, Propio-, Acryl-, und i-Valeronitril. Die Resultate sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt. Einen graphischen Überblick gibt Figur 2, in der die Spektren von Nr. 3, 7, 12 aus früheren Beobachtungen[1,2,3] übernommen wurden.

Diskussion der Ergebnisse.

a) Acetonitril.

Tabelle 1.

Beobachtungen an Acetonitril $H_3C \cdot C \vdots N$.

P.H.	D.K.	P.S.	H.	R Skr.
380 (3)	377 (4)	380 (1)	380	380 (5)
915 (3)	917 (3)	922 (2)	920	918 (4)
—	—	—	—	1124 (C0)
1230 (2)	—	1233 (1)	1230	—
—	1367 (3)	1372 (2)	1370	1376 (3)
—	1417 (0)	—	—	1445 (1*b*)
—	—	—	—	2194 (00?)
2250 (4)	2249 (6)	2256 (6)	2250 (*st*)	2249 (6)
—	—	—	—	2287 ($^1/_2$)
—	—	—	—	2725 ($^1/_2$?)
2941 (4)	2941 (10)	2946 (8)	2940 (*st*)	2942 (12)
—	2996 (2)	—	—	3000 (4*b*)

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der hier mitgeteilten Beobachtungen (R.Skr.) mit denen früherer Autoren zusammengestellt.

[1] A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 799; Mh. Chem. 55 (1930) 201.

[2] A. Dadieu, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 629; Mh. Chem. 57 (1931) 437.

[3] K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 382.

(P.H. = PETRIKALN-HOCHBERG[4]; D.K. = DADIEU-KOHLRAUSCH[1] bzw. DADIEU[2]; P.S. = PAL-SENGUPTA[5]; H. = HOWLETT[6].) Die von einigen Autoren angegebene Ramanlinie 1230 geht auf falsche Zuordnung zurück; Filterversuche zeigen (vgl. auch Fig. 1), daß die betreffende Streulinie von Hgk und nicht von Hge erregt und daher als *k*-3000 zu deuten ist. Unsere jetzigen Versuche, die an zwei verschiedenen Präparaten mit gleichem Ergebnis gewonnen wurden, unterscheiden sich von den früheren insbesondere dadurch,

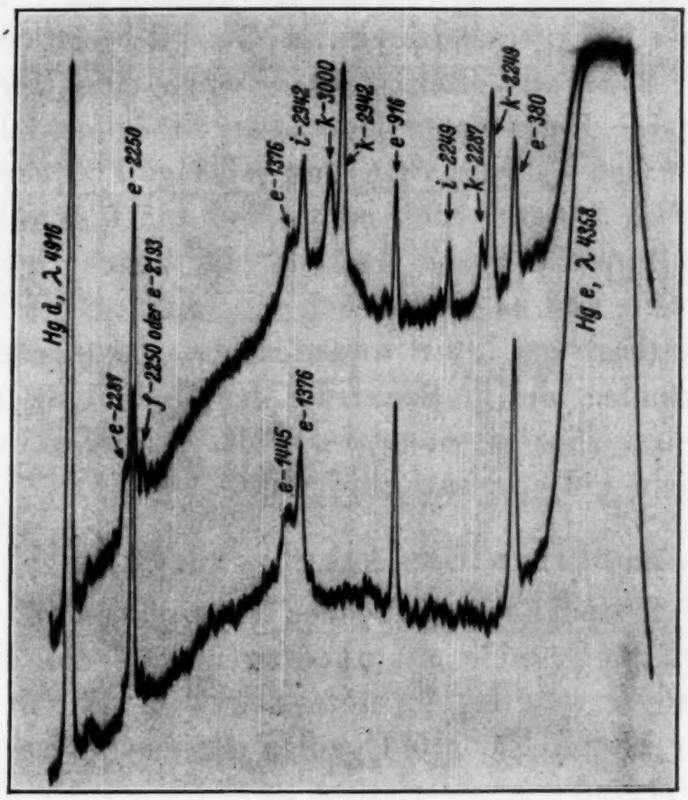


Fig. 1. Photometerkurven für den Spektralteil Hge bis Hgd (λ 4358 → λ 4916). Streuspektrum von Acetonitril; unten Aufnahme m. F., oben o. F.

daß im Frequenzgebiet der Dreifachbindung *drei* Linien auftraten Von diesen ist die tiefste mit $\Delta\nu = 2194$ allerdings recht unsicher, da sie von Hgk erregt nur als *sehr* schwache Linie auftritt, von Hge erregt mit Hgf-2250 zusammenfällt. Die höchste der CN-Frequenzen mit $\Delta\nu = 2287$ ist jedoch auf 5 Aufnahmen sechsmal (zweimal von Hgk erregt, einmal von Hgi, dreimal von Hge) gefunden worden. Fig. 1 gibt ein Mikrophotogramm wieder für den zwischen Hge und Hgd gelegenen Spektralteil; die untere Kurve

[4] A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 217, 405.

[5] N. N. PAL und P. N. SENGUPTA, Indian J. Physics **5** (1930) 13.

[6] L. E. HOWLETT, Canad. J. of Res. **4** (1931) 80.

gehört zu einer mit gefiltertem Licht (nur Hge als Erregerlinie) gewonnenen Aufnahme, die obere zu einer solchen mit ungefiltertem Licht (Hge *und* Hgk erregen). Die zu *k*-2287 bzw. zu *e*-2287 gehörigen Photometeranzeigen sind deutlich zu erkennen. Die Betrachtung der Platte selbst mit Lupe oder Mikroskop wirkt natürlich noch viel überzeugender.

Eine Erklärung für diese Linie mit $\Delta\nu = 2287$ wissen wir nicht; ein Isonitril kann es nicht sein, weil bei diesem, so wie bei allen andern uns bekannten Alkylcyaniden, die C⋮N-Frequenz *tiefer* liegt als 2260; nur Dicyan N⋮C·C⋮N weist eine höhere Frequenz bei 2334 auf. Rein formal wäre eine isomere Form $H_2C{:}C{:}NH$ [ein „Imino-keten"] denkbar, die gleichfalls eine zur antisymmetrischen Valenzschwingung gehörige Frequenz im Gebiet um 2200 liefern könnte; doch müßte bei der fast völligen Symmetrie dieses hypothetischen Gebildes die zugehörige Intensität sehr gering sein und es müßte sich eine zum selben Molekül gehörige viel intensivere Linie ungefähr im Frequenzgebiet 1000 bis 1200 vorfinden, die im Spektrum des Acetonitrils nicht unterzubringen wäre. Dies ist nicht der Fall. — Vielleicht gehört die Linie zu einem Polymerisationsprodukt.

b) Die Spektren der Alkylcyanide.

In Fig. 2 sind nach steigender Kettenlänge angeordnet: im obersten Feld die Cyanide mit unverzweigter Kette, im mittleren Feld die mit verzweigter, im untersten Feld die mit ringförmig geschlossener Kette. Für alle Cyanide mit Ausnahme von Methylcyanid (Nr. 1) sind charakteristisch zwei Linien: Die C⋮N-Valenz-Frequenz um 2240 cm^{-1} und eine fast stets sehr kräftige tiefe Frequenz um 200 cm^{-1}. Wir schreiben die letztere einer senkrecht zur Molekülebene ausgeführten sogenannten „γ"-Schwingung der Kette zu, die nur möglich ist, wenn die Zahl der Kettenglieder größer als drei ist. Daher fehlt sie in $(H_3C)\cdot C{\vdots}N$ und tritt erstmalig bei $(H_3C)\cdot(H_2C)\cdot C{\vdots}N$ (Nr. 2) bzw. $H_2C{:}CH\cdot C{\vdots}N$ (Nr. 8) auf. Sie rückt im allgemeinen mit zunehmender Kettenlänge nach tieferen Frequenzen. Die in den offenen Ketten der beiden oberen Felder auftretenden Linien bei 380 und 450 möchten wir zwei ebenen Deformationsschwingungen (δ) der Kette zuordnen. Die „ω-Linien" gehören zu Valenzschwingungen der Kette.

Im untersten Feld sind die zur Pulsationsschwingung der Ringe gehörigen Linien durch einen strichlierten Linienzug miteinander verbunden; sie liegen an denselben Stellen, wo sie auch

in den Carbonsäure-Derivaten dieser Ringe gefunden wurden (vgl. Mitteilung LXIV[7] und die vorangehende Mitteilung LXXI, in der auch die hier mitgeteilten Spektren von Vinyl- und Cyclopropyl-cyanid diskutiert wurden).

Das Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ist gestrichelt eingegrenzt; während in den offenen Ketten sich die Frequenzen mit

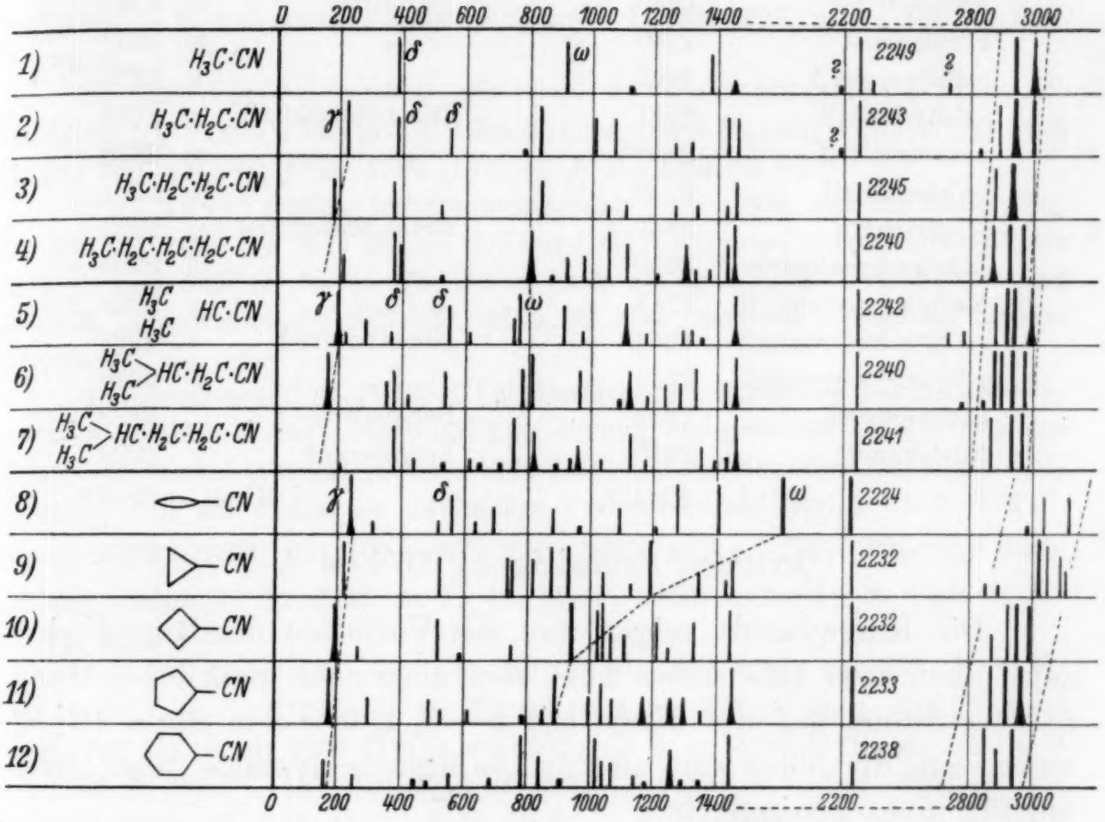


Fig. 2. Die Ramanspektren der Alkylcyanide.

zunehmender Kettenlänge nur ganz wenig nach niedrigeren Werten verschieben (über diesen Frequenzgang vgl. KOHLRAUSCH-KÖPPL[8], Tabelle 3), ist bei den ringförmigen Ketten diese Verschiebung wieder sehr beträchtlich; dies wurde (vgl. LXXI) mit der Abnahme der Ringspannung in Verbindung gebracht.

Auch der Gang der C⋮N-Frequenz im unteren Feld der Figur dürfte mit der Änderung der Ringspannung zusammenhängen. Konjugation der C⋮N-Gruppe mit einer ungesättigten Bindung erniedrigt bekanntlich die C⋮N-Frequenz; allerdings ist die Nitrilgruppe keine so konstitutiv empfindliche Testgruppe wie etwa die Carbonylgruppe (vgl. LXXI). Immerhin beträgt die Er-

[7] K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 44; Mh. Chem. **70** (1937) 44.

[8] K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293.

niedrigung beim Übergang $H_3C \cdot H_2C \cdot CN$ nach $H_2C:CH \cdot CN$ noch 2243—2224 = 19 cm^{-1}. In gleicher Weise erniedrigt die Konjugation mit einem Benzolkern, wie die folgende Zusammenstellung von normalen und erniedrigten Werten zeigt (durchwegs Messungen aus dem hiesigen Laboratorium, durchgeführt unter gut vergleichbaren Versuchsverhältnissen):

Acetonitril	2249	Tolunitril	o	2225
Propionitril	2243	„	m	2232
n-Butyronitril	2245	„	p	2228
i-Butyronitril	2241	Chlor-benzonitril	o	2232
n-Valeronitril	2240	„ „	m	2233
i-Valeronitril	2240	„ „	p	2231
i-Capronitril	2241	Brom-benzonitril	o	2229
Äthylen-cyanhydrin	2250	„ „	m	2230
Methoxy-acetonitril	2243	„ „	p	2229
γ-Chlor-butyronitril	2251	Naphthonitril	α	2223
γ-Brom-butyronitril	2249	„	β	2228
Benzylcyanid	2252	Benzonitril		2228
Allylcyanid	2245	Vinylcyanid		2224
Mittel	2245·3	Mittel		2228·6

Mittlere Erniedrigung 16·7 cm^{-1}.

Die Ringcyanide zeigen nun mit Variation der Ringgliederzahl einen zwar sehr schwachen, aber eben noch merklichen Gang in dem Sinne, daß die Ringe mit $n = 3, 4, 5$ Werte für ω (C⋮N) aufweisen, die höher sind als für konjugierte Systeme, aber tiefer als für nicht konjugierte:

Ringgliederzahl	2	3	4	5	6
ω (C⋮N)	2224	2232	2232	2233	2238

Anhang.

1) *Acetonitril* $H_3C \cdot C \vdots N$. Zwei Präparate (eines von Fränkel-Landau und eines von Kahlbaum) wurden untersucht; für letzteres ergab sich nach der üblichen Reinigung: $Sdp._{760}$ 80·4—81·0° (Lit. 81·6°). Beide Präparate gaben identische Spektren. Bisherige Beobachtungen: vgl. den Text. Pl. Nr. 1547, m. F., Sp. 0·05, t = 14; Pl. 1551, o. F., Sp. 0·06, t = 9; Pl. 2279, m. F., t = 14; Pl. 2281, m. F., t = 19; Pl. 2280, o. F., t = 9. In allen Fällen mittelstarke — die Substanz streut unerwartet schwach — Streuspektren auf geringem Ugd., n = 36.

Δν = 380 (5) (*g, f, ± e, c, + b*); 918 (4) (*k, i, f, e*); 1124 (00) (*k, e*); 1376 (3) (*k, e*); 1440 (1 *b*) (*k, e*); 2194 (00?) (*k*); 2249 (6) (*q, o, k, i, f, e*); 2287 ($^1/_2$) (*k, i, e*); 2725 ($^1/_2$?) (*k*); 2942 (12) (*q, p, o, k, i, e*); 2999 (4 *b*) (*q, o, k, e*).

2) *Propionitril* $H_3C \cdot H_2C \cdot C \vdots N$ (Fränkel-Landau). Dreimalige Kolonnendestillation; $Sdp._{733}$ 95·4—95·6°; $Sdp._{760}$ 96·5—96·7° (Lit. 98°). Pl. Nr. 1534, m. F., t = 14; Pl. 1533, o. F., t = 9; Ugd. s., Sp. st.; n = 54.

$\Delta\nu$=221 (6) ($\pm k$, f, $\pm e$, c); 382 (3) (k, $\pm e$, c); 545 (2) (k, f, e, c); 786 (0) (e, c); 835 (4) (k, e, c); 1003 (3) (k, e); 1072 (3) (k, e); 1261 (1) (k, e); 1316 (1) (k, e); 1429 (3) (k, e); 1462 (3) (k, e); 2189 (00?) (k, i); 2243 (6) (q, k, i, f, e); 2837 (00?) (k, e); 2890 (4) (k, i, e); 2942 (10b, *dopp.?*) (q, p, o, k, i, e); 2996 (5) (q, p, o, k, e).

3) *Acrylnitril* (Vinylcyanid) $H_2C:CH\cdot C\vdots N$. Darstellung aus β-Oxy-propionitril durch Destillation mit der doppelten Menge P_2O_5; hierauf mehrmalige Destillation. $Sdp._{718}$ 73·6—74·6°; $Sdp._{760}$ 75·2—76·2° (Lit. 78°). Beim Versuch einer Aufnahme o. F. trat rasch Polymerisation ein. Pl. Nr. 2253, m. F., t=14; Ugd. m., Sp. st., n=22.

$\Delta\nu$=238 (7b) (+g, +f, e, c); 305 (1) (e); 517 (1) (e); 561 (3) (e); 628 (1) (e, c); 688 (2) (e); 878 (2) (e); 965 (0) (e); 1099 (2) (f, e); 1205 ($^1/_2$) (e); 1275 (4) (e); 1406 (4) (e); 1607 (10) (g, f, e); 2224 (10b) (g, f, e); 2989 (0) (e).

Timm-Mecke[9] fanden im Frequenzbereich unter 1600 nur die Linien 241 (2), 384 (1), 1289 (1); ihre für die C:C- und C⋮N-Frequenz angegebenen Werte 1612 (2) und 2238 (5) halten wir für zu hoch. Dagegen bildet ihre Beobachtung der CH-Valenzfrequenzen 3036 (3), 3115 (3) eine wertvolle Ergänzung unserer Messungen.

4) *i-Butyronitril* $(H_3C)_2HC\cdot C\vdots N$. Darstellung: Isobuttersaures Ammonium wurde 4 Stunden in der Bombe auf 180° erhitzt, das gebildete Amid wurde aus Chloroform umkristallisiert (Schmp. 129—130°) und mit der doppelten Menge P_2O_5 destilliert. Vor der Aufnahme zweimalige Fraktionierung. $Sdp._{730}$ 101·6—104·6°; $Sdp._{760}$ 102·8—103·8° (Lit. 103—105°; 107—108°). $n_d^{18\cdot3}$=1·3739. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2249, m. F., t=14; Pl. 2250, o. F., t=9. Ugd. m. bis st., Sp. st., n=69.

$\Delta\nu$=195 (6b) (+k, $\pm e$, c); 218 (1) (e); 278 (2) ($\pm e$); 362 (1) (e, c); 546 (3) (k, f, e, c); 609 (1) (e, c); 753 (2) (k, e, c); 767 (4) (k, f, e, c); 913 (3) (k, e); 967 (1) (k, e); 1106 (3b) (k, e); 1175 ($^1/_2$) (k, e); 1292 (1) (k, e); 1320 (1?) (e); 1356 (0) (k, e); 1457 (4b) (k, f, e); 2241 (6b) (q, o, k, i, f, e); 2732 (1) (k); 2778 (1) (q, k); 2874 (3) (k, e); 2915 (9) (q, p, k, e); 2938 (7) (q, k, i, e); 2989 (8b) (q, p, o, k, e).

5) *Cyclopropylcyanid* $C_3H_5\cdot C\vdots N$. Darstellung aus γ-Chlorbutyronitril mit Natriumamid in absolutem Äther bei Siedetemperatur. (J. B. Cloke, Am. Soc. 53, 2795, 1931.) Herrn Dr. Cloke möchten wir auch an dieser Stelle für die liebenswürdige briefliche Beratung danken. Zweimalige Vakuumdestillation. $Sdp._{11}$ 25·6—26·0°; $Sdp._{15}$ 32·5; (Lit. $Sdp._{16-19}$ 35—38°); $n_d^{19\cdot2}$=1·4212. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2221, m. F., t=14; Pl. 2222, o. F., t=9; Ugd. s. bis m., Sp. st., n=56.

$\Delta\nu$=221 (7) (k, f, $\pm e$, c); 519 (3) (k, e, c); 738 (3) (k, e, c); 751 (3) (k, e, c); 817 (3) (k, e, c); 875 (4) (k, e, c); 933 (4) (k, e); 1041 (2) (k, i, f, e); 1123 (1) (k, e); 1190 (7) (k, i, e); 1342 (2) (k, e); 1432 (1) (k, e); 1454 (3) (k, e); 2232 (6) (q, p, o, k, i, f, e); 2850 (1) (k); 2891 (1?) (o, e); 3022 (8) (q, k, e); 3049 (4) (k); 3090 (3) (q, p, o, k); 3106 (2) (p, k, e).

6) *n-Valeronitril* $H_3C\cdot H_2C\cdot H_2C\cdot H_2C\cdot C\vdots N$ (Fränkel-Landau). Zweimalige Destillation. $Sdp._{760}$ 139·9—140·3° (Lit. Sdp. 140·4°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1592, o. F., t=9; Pl. 1611, m. F., t=9; Pl. 1663, o. F., t=9; Pl. 2282, m. F., t=18; Ugd. s. bis m., Sp. st., n=57.

[9] B. Timm und R. Mecke, Z. Physik, **94** (1935) 1 und **97** (1935) 221.

$\Delta\nu$=202 (2) ($\pm e$, c, $+b$); 372 (4) und 388 (3) (k, g, f, $\pm e$, c, $+b$); 520 ($^1/_2$) (e, c); 805 (4b) (k, f, e, c); 877 ($^1/_2$) (e); 919 (2) (k, e); 968 (2) (k, e); 1052 (4) (k, e); 1103 (3) (k, e); 1205 ($^1/_2$?) (k); 1294 (3b) (k, f, e); 1324 (1) (k, e); 1372 (1) (k, e); 1424 (3) (k, e); 1446 (6b) (k, e); 2240 (5) (q, k, i, e); 2870 (6b) (k, e); 2923 (12b, dopp.) (q, o, k, i, e); 2964 (8b) (q, p, o, k, i, e).

7) *i-Valeronitril* $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot C \vdots N$; (Fränkel-Landau). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp.$_{760}$ 128—130° (Lit. 129°). Pl. Nr. 2277, m. F., t=14; Pl. 2278, o. F., Sp. 0·04, t=20. Ugd. s. bis m., Sp. st.; n=54.

$\Delta\nu$=162 (5b) ($\pm e$, c); 348 (2) (e); 378 (3) (e, c); 419 (1) (e, c); 535 (3) (k, e, c); 780 (3) (k, e); 811 (4) (k, e, c); 964 (3) (k, e); 1092 ($^1/_2$) (e); 1121 (3b) (k, f, e); 1175 (1) (k, e); 1230 (1) (k, e); 1280 (2) (k, e); 1336 (3) (k, e); 1423 (2) (k, e); 1455 (4b) (k, e); 2240 (8) (q, k, i, e); 2768 (0) (k); 2836 ($^1/_2$) (k); 2874 (9) (p, k, e); 2898 (3) (k); 2927 (10b) (q, p, k, i, e); 2967 (9b) (q, p, o, k, i, e).

8) *Cyclobutylcyanid* $C_4H_7 \cdot C \vdots N$. Darstellung aus der Cyclobutancarbonsäure (Kohlrausch-Skrabal[7]) auf dem Wege Ammoniumsalz → Amid → Nitril wie im Falle Nr. 4. Hierauf mehrmalige Vakuum-Destillation. Sdp.$_{11}$ 38·0—38·2°; Sdp.$_{727}$ 147·8—148·2°; Sdp.$_{760}$ 149·3—149·7° (Lit. 148—149°; 150°). $n_d^{16\cdot0}$=1·4331. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2259, m. F., t=14; Pl. Nr. 2260, o. F., t=9; Ugd. s. bis m., Sp. st., n=47.

$\Delta\nu$= 190 (6b) ($\pm e$, c); 262 (1) (e); 517 (3) (k, e, c); 587 (0) (e); 745 (1) (k, e); 938 (8b) (k, i, f, e); 1026 (4) (k, e); 1041 (5) (k, e); 1062 (2) (e); 1104 (2) (k, e); 1209 (3) (k, e); 1246 (1) (k, e); 1325 (3) (k, e); 1442 (4) (k, f, e); 2232 (8) (q, p, o, k, i, f, e); 2869 (2) (k, e); 2921 (4) (k); 2952 (10b) (q, p, k, i, e); 2989 (8b) (q, o, k, e).

9) *Cyclopentylcyanid* $C_5H_9 \cdot C \vdots N$. Darstellung aus der zugehörigen Carbonsäure wie im vorhergehenden Fall. Sdp.$_{10}$ 54·2°; Sdp.$_{760}$ 171·3—172·1° (Lit. 170—171°) $n_d^{18\cdot5}$=1,4428. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2267, m. F., t=18; Pl. 2268, m. F., t=19$^1/_2$; Pl. 2269, o. F., Sp. 0·04, t=20. Ugd. st., Sp. st. n=55.

$\Delta\nu$=177 (7b) ($\pm e$, c); 298 (2) ($\pm e$); 490 (2) (k, e, c); 525 (1) (k, e, c); 608 (1?) (e, c); 792 (0) (k, e); 849 (1) (k, e); 890 (4) (k, e); 999 (2) (k, e); 1037 (3) (k, e); 1070 (2) (k, e); 1170 (2b) (k, e); 1255 (2b) (k, e); 1296 (2b) (k, e); 1347 (1) (k, e); 1449 (6) (k, f, e); 2233 (10) (q, p, o, k, i, f, e); 2873 (8) (k, e); 2917 (10) (q, o, k, i, e); 2967 (12sb) (q, o, k, i, e).

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

IX. Mitteilung

Über die Dihydro-Elemolsäure

Von

M. Mladenović

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb; Vorstand Prof. Dr. G. Flumiani

(Eingegangen am 21. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

In einer früheren Arbeit über die Dihydro-Elemolsäure[1] machte ich auf die Unstimmigkeiten zwischen den Untersuchungen von Ruzicka und Mitarbeitern[2] und meinen eigenen aufmerksam. Auf Grund des von Ruzicka angegebenen Schmelzpunktes und der Kristallform des Produktes wurde von mir die Vermutung geäußert, daß seine Dihydro-Elemolsäure wahrscheinlich das Acetylderivat dieser Säure sei.

In einer späteren Mitteilung, in der auf meine Feststellungen Bezug genommen wird, berichten nun Ruzicka und Mitarbeiter[3] über die neuen Ergebnisse bei der genaueren Untersuchung der Dihydro-Elemolsäure. Diese neuen Ergebnisse stehen aber im Widerspruch mit seinen früheren Untersuchungen. Die Dihydroelemolsäure vom Schmp. 246—247°, die nach meiner Vermutung das Acetylderivat dieser Säure war, wurde von Ruzicka nicht mehr gefunden. Aus ganz reiner Elemisäure erhielt er bei der katalytischen Hydrierung eine Dihydrosäure, die bei 232° schmolz und in zwei Kristallformen kristallisierte, von denen die eine romboedrische Kristalle, die andere feine Nadelchen bildet. Außer dieser in größter Menge vorkommenden Säure wurde noch eine Dihydrosäure vom Schmp. 258—263° isoliert.

Bei der katalytischen Hydrierung der nicht gereinigten Elemisäure wurden noch zwei weitere Säuren erhalten, von denen die eine bei 239—241° und die andere bei 284—287° schmolz.

Zur Überprüfung meiner früheren Resultate nahm ich die Untersuchung der Dihydro-Elemolsäure wieder auf. Als Aus-

[1] Mh. Chem. **59** (1932) 228 (IV. Mitt.), bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **140** (1931) 656.

[2] Helv. chim. Acta **14** (1931) 11.

[3] Helv. chim. Acta **15** (1932) 1454.

gangsmaterial verwendete ich Elemolsäure, die ich sorgfältigst über Derivate gereinigt hatte. Die Hydrierung wurde sowohl mit Palladiumkohle, als auch mit Platinoxyd vorgenommen. Als Lösungsmittel nahm ich sorgfältig gereinigten Essigester und die Hydrierung wurde sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur (ca. 60°) vorgenommen. In allen Fällen konnte ich nur einzige Dihydro-Elemolsäure vom Schmp. 238° gewinnen. Unter dem Mikroskope betrachtet erwies sich diese Säure völlig einheitlich und bestand aus ziemlich breiten Kristallnadeln, gleichgültig, welches Lösungsmittel genommen wurde. Beim sehr langsamen Kristallisieren aus Aceton und Essigester wurden sehr große, breite Kristallnadeln erhalten. An den Gefäßwandungen wurden lange Nadeln sichtbar, die aber niemals erschienen, wenn man die Lösung ruhig stehen ließ. Offenbar waren es verzerrte Kristallformen. Die derben, großen Kristalle enthielten okkludiertes Lösungsmittel, was auch daraus zu ersehen ist, daß beim Trocknen die Substanz viel weniger an Gewicht verliert als einem Mol Kristallösungsmittel entspricht.

Es soll noch erwähnt werden, daß auch in neuerer Zeit von H. Dietrich[4] der Schmelzpunkt der Dihydro-Elemolsäure bei 238° gefunden wurde.

Bei der katalytischen Hydrierung der nicht über Derivate gereinigten Elemisäure gelang es mir noch, ein zweites Produkt zu fassen. Dieses kristallisierte in feinen, langen Nadeln und schmolz nach mehrmaligen Umkristallisierungen konstant bei 244°. Die genauere Untersuchung dieses Produktes zeigte, daß es sich um Tetrahydro-β-Elemonsäure handelt, was noch durch die Darstellung des Oxims bekräftigt wurde.

Aus meinen Untersuchungen ist zu entnehmen, daß die ganz reine Elemolsäure bei der katalytischen Hydrierung nur *eine* Dihydro-Elemolsäure liefert die bei 238° schmilzt. Ich vermute deswegen, daß Ruzicka auch diesmal kein vollkommen einheitliches Ausgangsmaterial hatte. Er erwähnt zwar, daß bei der Hydrierung der Terpenverbindungen sehr oft Stereoisomere entstehen; in diesem Falle scheint es mir wahrscheinlicher, daß schon vor der Hydrierung ein Gemisch vorlag und erst nach der Hydrierung die Trennung der Komponenten möglich war, da sich sicher die Löslichkeitsverhältnisse stark geändert haben.

---

[4] Dissertation H. Günther, Pegau-Leipzig 1933.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Dihydro-Elemolsäure wurden folgende Produkte verwendet:

a) Reinste Elemisäure gewonnen durch Verseifung der Acetyl-Elemolsäure.

b) Reinste Elemisäure dargestellt aus Bromhydro-Elemolsäure durch HBr-Abspaltung.

c) Monobrom-Elemolsäure erhalten durch Abspaltung von HBr aus der Dibrom-Elemolsäure.

Je 2 *g* dieser Produkte wurden in Alkohol und in vorher gereinigtem Essigester gelöst und Palladiumkohle dazugegeben. Die Hydrierung wurde bei Zimmertemperatur als auch bei 60° so lange fortgesetzt, als noch Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Hydrierungsprodukte wurden dann aus Aceton oder Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt von 238° umkristallisiert. Bei sehr langsamer Kristallisation erhält man große, breite und sehr harte Kristalle, welche das Lösungsmittel okkludieren. Beim Trocknen dieser Kristalle bis zur Gewichtskonstanz tritt ein Gewichtsverlust ein, der zwischen 3—4 % schwankt. Für die Analysen wurden die Produkte bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) Dihydro-Elemolsäure aus verseiftem Elemiacetat:

3·470 *mg* Sbst.: 10·00 *mg* CO_2, 3·40 *mg* H_2O.

b) Dihydro-Elemolsäure aus HBr-Abspaltungsprodukt der Bromhydro-Elemolsäure:

3·785 *mg* Sbst.: 10·93 *mg* CO_2, 3·75 *mg* H_2O.

c) Dihydro-Elemolsäure aus Monobrom-Elemolsäure:

4·293 *mg* Sbst.: 12·40 *mg* CO_2, 4·27 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{50}O_3$. Ber. C 78·53, H 11·00.
Gef. „ 78·60, 78·75, 78·77, H 10·97, 11·09, 11·13.

Diese reinen Produkte von Elemisäure wurden auch nach den Angaben von RUZICKA mit Platinoxyd als Katalysator und im Essigester katalytisch hydriert. Der Essigester wurde vor der Hydrierung gut gereinigt. Bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte konnte nur das Produkt vom Schmp. 238° isoliert werden. Es ist zu bemerken, daß die katalytische Hydrierung mit diesem Katalysator rascher verläuft als mit Palladiumkohle.

Hydrierung der nicht über Derivate gereinigten Elemisäure.

Als Ausgangsmaterial wurde die durch mehrmaliges Umkristallisieren bis zum Schmelzpunkte 220° gereinigte Elemisäure genommen. Die Hydrierung wurde sowohl mit Palladiumkohle als auch mit Platinoxyd als Katalysator vorgenommen. Aus dem hydrierten Produkt konnte ganz leicht die in der größten Menge vorkommende Dihydro-Elemolsäure vom Schmp. 238° isoliert werden. Aus den Mutterlaugen wurde durch öfteres Umkristallisieren ein Produkt erhalten, welches konstant bei 244° schmolz. Es kristallisierte in feinen, langen Nadeln. Beim Vermischen dieser Kristalle mit der Tetrahydro-β-elemonsäure trat keine Schmelzpunktdepression ein. Das Produkt gab auch keine charakteristischen Farbreaktionen.

Für die Analysen wurde das Produkt vom Schmp. 244° im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·524 *mg* Sbst.: 10·17 *mg* CO_2, 3·42 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{50}O_3$. Ber. C 78·53, H 11·00.
Gef. „ 78·71, „ 10·86.

Zum Beweise, daß es sich bei dem Produkte um die Tetrahydro-Elemonsäure handelt, wurde das *Oxim* dargestellt. Beim Behandeln des Produktes mit wäßrigen konzentrierten Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und geschmolzenem Natriumacetat erhielt man ein Produkt, das bei 245° schmolz und mit dem Oxim der Tetrahydro-β-elemonsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Es kristallisierte in langen farblosen Nadeln und löste sich ziemlich schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig. Es gab auch keine charakteristischen Farbreaktionen.

Für die Analyse wurde die Substauz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·236 *mg* Sbst.: 11·83 *mg* CO_2, 4·01 *mg* H_2O.
$C_{30}H_{51}O_3N$. Ber. C 76·04, H 10·86.
Gef. „ 76·16, „ 10·60.

Über die Reaktionskinetik der Kettenpolymerisationen

Von

H. Dostal

in Wien

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 1. 7. 1937)

I. Einleitung.

Es darf heute als ausgemachte Tatsache gelten, daß die Prozesse der Kettenpolymerisation, z. B. der Vinylderivate, durch die Aneinanderreihung eines Keimbildungs- (I), eines Kettenwachstums- (II) und eines Stabilisationsprozesses (III) einigermaßen zutreffend dargestellt werden können[1]. Der Teilprozeß III *kann* in erster Näherung entfallen, falls der Fortgang von (II) durch einen rasch abnehmenden sterischen Faktor hinreichend begrenzt ist; doch ist es zweifelhaft, ob derartiges in Wirklichkeit vorkommt.

Während (II), die Polymerisationsreaktion im engeren Sinne, stets ein bimolekularer Vorgang ist

$$M_n^* + M \rightarrow M_{n+1}^*,$$

bestehen für die Reaktionsordnung von (I) und (III) mehrere Möglichkeiten. Eine photochemische Keimbildung ist als monomolekular anzunehmen:

$$M + h\nu \rightarrow M^*.$$

Bei thermischer Polymerisation wird in der Regel ein bimolekularer Ansatz richtig sein:

$$(A) \qquad M + M + x \rightarrow M_2^*$$

(x = Keimbildungsarbeit).

Im besonderen Fall der Polymerisation in Lösung ist eine Möglichkeit

$$(B) \qquad M + L^* \rightarrow M^* + L$$

(L = Lösungsmittel, L^* aktiviert),

[1] W. Chalmers, Journ. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912. — Semenoff, „Chemical Kinetics and Chain Reactions", Oxford 1935, Seite 444. — H. Dostal und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. — H. Dostal und H. Mark, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54.

ins Auge zu fassen; sie wird dann zu erwarten sein, wenn zwischen den Energiestufen der M und L geeignete Beziehungen bestehen. Da eine zeitliche Konzentrationsänderung des Lösungsmittels in erster Näherung nicht gegeben ist, kann der Fall (B) in reaktionskinetischer Hinsicht als monomolekular („pseudomonomolekular") angesetzt werden — wobei die Reaktionskonstante einen c-Faktor enthält, welcher der molaren Konzentration des Lösungsmittels entspricht.

In anderen Fällen kann diese Konstante eine Katalysatorkonzentration enthalten. Ähnliches gilt für die Reaktionskonstanten des Teilprozesses III.

Die Stabilisationsreaktion (III) ist entweder monomolekular anzusetzen:

(C) $$M_n^* \rightarrow M_n$$

(oder

$$M_n^* + L \rightarrow M_n + L,$$

was rechnerisch auf dasselbe hinausläuft), oder bimolekular mit den Varianten

$$M_n^* + M \rightarrow M_n + M$$

und

$$M_n^* + M \rightarrow M_{n+1}$$

(während die Möglichkeit

$$M_n^* + M \rightarrow M_n + M^*$$

außer Betracht bleiben möge).

Im folgenden wird zwecks Erlangung eines allgemeineren Überblickes die Reaktionsordnung der Keimbildung allgemein mit ε, diejenige der Stabilisation mit η bezeichnet. Die Reaktionskonstanten von I, II und III seien mit k_1, k_2, k_3 bezeichnet. Die Konzentration $[M]$ wird im folgenden der Einfachheit halber kurz M geschrieben. Hauptaufgabe ist die Herleitung der Zeitabhängigkeit $M = M(t)$, die man oft experimentell zu verfolgen Gelegenheit hat. $M(t)$ nimmt vom Anfangswert $M(0) = A$ bis $M(\infty) = 0$ ab. Gewöhnlich betrachtet man anstatt $M(t)$ den Umsatz $S(t) = A - M(t)$, der von $S(0) = 0$ bis $S(\infty) = A$ ansteigt.

II. Der Fall einer sehr kurzen Wachstumsdauer.

Da die Beziehungen sich dann besonders einfach gestalten, wenn die individuelle Wachstumsdauer im Gesamtprozeß vernachlässigbar kurz ist, möge mit diesem Spezialfall begonnen werden.

a) Die Stabilisationsreaktion.

Unter den Ketten, die zur Zeit $t=t_0$ gekeimt sind, wird der Anteil der wachstumsfähigen in der Folgezeit stetig kleiner. Im Zeitintervall von t bis $t+dt$ vermindert sich dieser Anteil um den Bruchteil

$$d\mu = k_3 M^{\eta-1}\, dt. \tag{1}$$

Man erhält die Änderung durch Multiplikation mit dem Faktor

$$(1 - k_3 M^{\eta-1}\, dt)$$

oder anders geschrieben

$$e^{-k_3 M^{\eta-1} dt}.$$

Das Produkt aller dieser Faktoren von $t=t_0$ bis $t=t_0+\tau$ wird durch

$$e^{-k_3 M^{\eta-1} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt} = e^{-k_3 M^{\eta-1} \tau} \tag{2}$$

dargestellt, da M im vorliegenden Fall einer kurzen Zeitspanne als zeitlich konstant angesehen werden kann. Die mittlere Lebensdauer einer wachsenden Kette ergibt sich daraus zu

$$\delta(t) = \frac{1}{(k_3 M^{\eta-1})} = k_3^{-1} M^{1-\eta}. \tag{3}$$

Die in dieser Zeit δ erreichte Kettenlänge wird durch

$$\bar{n}(t) = \delta(t)\, k_2 M \tag{4}$$

dargestellt, weil die Wachstumsgeschwindigkeit gleich $k_2 M$ ist. Aus (3) und (4) folgt

$$\bar{n}(t) = k_3^{-1} k_2 M^{2-\eta}. \tag{5}$$

Die zum Mittelwert (5) gehörige individuelle Größenverteilung wird in kontinuierlicher Auffassung durch den Ausdruck

$$\varphi(n, n+dn) = e^{-n/\bar{n}}\, dn/\bar{n} \tag{5a}$$

wiedergegeben, wie man am einfachsten durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung findet [2]. Es besteht die Normierung

$$\int_0^\infty \varphi(n, n+dn) = 1.$$

[2] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

b) Die Keimbildungsreaktion.

In der Zeit von t bis $t+dt$ entstehen

$$k_1\,dt\,M^\varepsilon$$

Polymerisationskeime, die insgesamt

$$k_1\,dt\,M^\varepsilon\,\bar{n}$$

monomere Molekel verbrauchen. Daraus folgt

$$dM=-k_1\,dt\,M^\varepsilon\,\bar{n} \tag{6}$$

und wegen (5)

$$dM/dt=-k_3^{-2}k_2k_1\,M^{\varepsilon+2-\eta}. \tag{7}$$

Die Integration von (7) mit der Anfangsbedingung $M(0)=A$ ergibt

$$(\eta-\varepsilon-1)k_3^{-1}k_2k_1\,t=A^{\eta-\varepsilon-1}-M^{\eta-\varepsilon-1} \tag{8}$$

bzw. im speziellen Falle $\eta-\varepsilon-1=0$

$$k_3^{-1}k_2k_1\,t=ln\,A-ln\,M. \tag{8'}$$

Durch (8), (8') ist das kinetische Hauptproblem für den vorliegenden Fall gelöst.

c) Die mittlere Molekülgröße als Funktion der Zeit.

Im Falle $\eta=2$ (bimolekulare Stabilisation) ergibt sich zufolge (5) $\bar{n}$ als zeitlich konstant. Dann wird auch die mittlere Molekülgröße im experimentell gewonnenen Reaktionsprodukt durch (5) dargestellt. In allen anderen Fällen ist die beobachtbare mittlere Molekülgröße $\bar{\bar{n}}$ in folgender Weise als Zeitmittel zu bilden

$$\bar{\bar{n}}=\int_0^t \bar{n}M^\varepsilon\,dt\,\Big/\int_0^t M^\varepsilon\,dt, \tag{9}$$

weil die Keimbildungshäufigkeit proportional M^ε ist. Mit (5) folgt aus (9)

$$\bar{\bar{n}}=k_3^{-1}k_2\int_0^t M^{\varepsilon-\eta+2}\,dt\,\Big/\int_0^t M^\varepsilon\,dt,$$

worin zwecks Auswertuug noch mittels (7) dt durch dM ausgedrückt werden kann:

$$(9') \qquad \bar{\bar{n}}(t) = k_3^{-1} k_2 \int_{M(t)}^{A} dM \Big/ \int_{M(t)}^{A} M^{\eta-2}\, dM$$

$$= k_3^{-1} k_2 \frac{(\eta-1)[A-M(t)]}{A^{\eta-1} - [M(t)]^{\eta-1}} \quad \text{bzw.} \quad = k_3^{-1} k_2 \frac{A-M(t)}{\ln A - \ln M(t)} \quad (\text{für } \eta = 1).$$

(Das Paradoxon $\bar{\bar{n}} \to 0$ für $t \to \infty$ beruht nur auf der kontinuierlichen Auffassung der Kettengliederzahl, welche der Wirklichkeit nicht entspricht.) Einer analogen Mittelbildung kann auch die individuelle Größenverteilung (5a) unterworfen werden.

d) Verallgemeinerungen.

Falls die Stabilisation auf mehrere konkurrierende Arten mit den Konstanten und Reaktionsordnungen k_3', η' bzw. k_3'', η'' ... vor sich geht, hat man anstatt (1)

$$(1') \qquad d\mu = k_3' M^{\eta'-1} dt + k_3'' M^{\eta''-2} dt + \ldots,$$

daraus ferner

$$\delta(t) = 1/(k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \ldots),$$

$$\bar{n}(t) = (k_2 M)/(k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \ldots)$$

$$(7') \qquad dM/dt = -(k_2 k_1 M^{\varepsilon+1})/(k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \ldots).$$

Ist auch die *Keimbildung* eine mehrfache, so gilt anstatt (6)

$$(6') \qquad dM = -\bar{n}\, dt\, (k_1' M^{\varepsilon'} + k_1'' M^{\varepsilon''} + \ldots)$$

und an Stelle von (7) tritt als allgemeinste Fassung[2a]

$$(7'') \qquad \frac{dM}{dt} = -k_2 M \frac{k_1' M^{\varepsilon'} + k_1'' M^{\varepsilon''} + \ldots}{k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \ldots}.$$

III. Der Fall einer nicht verschwindenden individuellen Wachstumsdauer.

a) Grundlegende Entwicklungen.

Unter den Ketten, die zur Zeit τ gekeimt sind, ist zur Zeit $t > \tau$ noch der Bruchteil

$$(10) \qquad e^{-k_3 \int_{\tau}^{t} [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta}$$

wachstumsfähig. Denn im Zeitintervall ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ vermindert sich die Anzahl der wachstumsfähigen Ketten um den Faktor

$$(11) \qquad 1 - k_3 [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta = e^{-k_3 [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta}$$

[2a] Vgl. H. Suess, K. Pilch und H. Rudorfer, Österr. Chemiker-Zeitung 1937, Nr. 11.

und das Produkt aller dieser Faktoren von $\vartheta=\tau$ bis $\vartheta=t$ wird durch (10) dargestellt. Nun entstehen in der Zeit von τ bis $\tau+d\tau$

$$k_1 [M(\tau)]^{\varepsilon} d\tau$$

Keime; von diesen sind zur Zeit t noch

$$k_1 [M(\tau)]^{\varepsilon} d\tau \, e^{-k_3 \int_{\tau}^{t} [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta} \tag{12}$$

wachstumsfähig. Die Gesamtzahl wachstumsfähiger Keime wird zur Zeit t durch

$$k_1 \int_0^t [M(\tau)]^{\varepsilon} e^{-k_3 \int_{\tau}^{t} [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta} d\tau \tag{13}$$

dargestellt. Der Verbrauch der Grundsubstanz wird durch

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_2 k_1 \int_0^t [M(\tau)]^{\varepsilon} e^{-k_3 \int_{\tau}^{t} [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta} d\tau \tag{14}$$

geregelt; aus dieser Gleichung kann prinzipiell M als Funktion von t bestimmt werden.

Die Verallgemeinerung von (14) für kombinierte Start- und Abbruchprozesse (analog II *d*) lautet

$$\frac{dM(t)}{dt} = \tag{14'}$$

$$= -k_2 \int_0^t \{k_1' M^{\varepsilon'} + k_1'' M^{\varepsilon''} + \ldots\} e^{-\int_{\tau}^{t} \{k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \ldots\} d\vartheta} d\tau.$$

b) Diskussion der Hauptformel.

Für kleine Werte von t, also für den Beginn der Polymerisationsreaktion, gilt in erster Näherung

$$[M(\tau)]^{\varepsilon} = A^{\varepsilon} \quad \text{und} \quad e^{-k_3 \int_{\tau}^{t} M^{\eta-1} d\vartheta} = e^{-k_3 \cdot 0} = 1,$$

also nach (14)

$$dM/dt = -k_2 k_1 \int_0^t A^{\varepsilon} d\tau = -k_2 k_1 A^{\varepsilon} t$$

oder integriert

$$S(t) = A - M(t) = k_2 k_1 A^{\varepsilon} t^2/2. \tag{15}$$

Die quadratische Zeitabhängigkeit besagt, daß die S-t-Kurve als Parabel mit horizontaler Tangente und steiler Aufwärtskrümmung beginnt — die sogenannte Induktionsperiode. Im Abschnitt II

fehlte die Induktionsperiode, wie man aus (7) mittels Einsetzen von $M(0)=A$ sofort erkennt. Das Ende der Induktionsperiode wird durch

$$d^2M/dt^2=0 \tag{16}$$

bestimmt; daraus folgt:

$$0=\frac{d}{dt}\int_0^t M^\varepsilon e^{-k_3\int_\tau^t M^{\eta-1}d\vartheta}\,d\tau,$$

also

$$0=M^\varepsilon-k_3\,M^{\eta-1}\int_0^t M^\varepsilon\, e^{-k_3\int_\tau^t M^{\eta-1}d\vartheta}\,d\tau.$$

Unter der Voraussetzung, daß für diese gesuchte Stelle noch gesetzt werden kann:

$$M(t)\doteq M(0)=A,\qquad M(\vartheta)\doteq A \tag{17}$$

folgt, wenn folgerichtig nur „$\doteq 0$“ anstatt „$=0$“ verlangt wird, mittels Kürzen durch A^ε:

$$1\doteq k_3\,A^{\eta-1}\int_0^t e^{-k_3A^{\eta-1}(t-\tau)}\,d\tau=$$

$$=k_3\,A^{\eta-1}e^{-k_3A^{\eta-1}t}\int_0^t e^{k_3A^{\eta-1}\tau}d\tau=1-e^{-k_3A^{\eta-1}t},$$

d. h.

$$\underline{e^{-k_3A^{\eta-1}t}\ll 1}. \tag{18}$$

Gleichung (18) ermöglicht, t mit dem Anfangswert $\delta(0)$ der mittleren Wachstumsdauer $\delta(t)$ in Verbindung zu bringen. Es folgt nämlich aus (3) wegen $M(0)=A$: $\frac{1}{\delta(0)}=k_3A^{\eta-1}$, so daß für (18) auch

$$\underline{e^{-t/\delta(0)}\ll 1} \tag{18'}$$

geschrieben werden kann. Nach (18′) ist das Ende der Induktionsperiode erreicht, sobald t ein kleines Vielfaches von $\delta(0)$ ist. (Dadurch wird es verständlich, daß in Abschnitt II keine Induktionsperiode auftrat.) Das Resultat gilt jedoch nur, wenn man hinterher feststellen kann, daß an der ermittelten Stelle noch (17) zutrifft.

Für die Gestalt der Induktionsperiode sei auf ref. 4 verwiesen.

Man wird den Tatsachen am ehesten dadurch gerecht, daß man das Resultat (18′) für den Beginn mit den in II gefundenen Resultaten für den weiteren Verlauf kombiniert. Es sei noch

darauf hingewiesen, daß Gl. (7) als Grenzfall von (14) herauskommt, wenn k_2 und k_3 mit konstantem positivem Verhältnis gegen Unendlich gehen.

Zur besseren Übersicht ist der zeitliche Reaktionsablauf nach Gl. (8), (8′) in Fig. 1 für einige spezielle Reaktionsordnungen graphisch dargestellt, ebenso die zeitliche Variation der mittleren Molekülgröße nach Gl. (9′) in Fig. 2 bis 4. Im Falle der erheblicheren Wachstumsdauer, die in diesem Kapitel betrachtet worden ist, kommt zu Beginn der Kurven der Fig. 1 eine kleine Induktionsperiode hinzu.

Eine auffällige Erscheinung ist die für monomolekulare Keimbildung ($\varepsilon=1$) und trimolekulare Stabilisation ($\eta=3$) auftretende Tatsache, daß die Reaktion nach endlicher Zeit beendet erscheint (vgl. die entsprechenden Kurven in Fig. 1 und 2). Der Vergleich mit der Erfahrung lehrt, daß dieser Fall wohl kaum verwirklicht ist, wie überhaupt der trimolekulare Ansatz der Stabilisation weniger in Frage kommen dürfte. Übrigens gilt das eben erwähnte Ergebnis nur in der Grenze der unendlich kurzen Wachstumsdauer (Abschnitt II). Im Falle der endlichen Wachstumsdauer tritt an Stelle der Geraden in Fig. 1 die Kurve Fig. 1a. (Das Entsprechende gilt für die Kurve 3 der Fig. 2.) Die Erklärung ist, daß die mittlere Wachstumsdauer nach (3) mit $M^{1-\eta}$, also jetzt mit M^{-2} proportional ist, was für $M \to 0$ immer größer wird und gegen Unendlich geht. Dadurch stößt man bei fortschreitender Reaktion stets auf einen Punkt, wo die in Fig. 1 zugrundegelegte Voraussetzung der kleinen Wachstumsdauer nicht mehr gilt. Wir fügen diese Bemerkung nur deswegen hinzu, weil das Paradoxe des Resultates beseitigt wird und halten nach wie vor den betrachteten Spezialfall für nicht realisierbar.

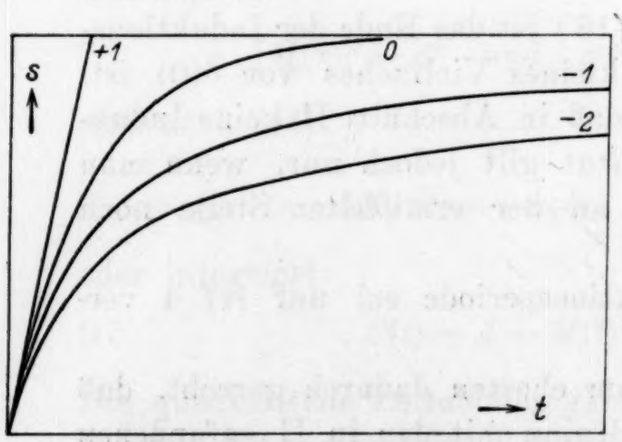


Fig. 1. Die Polymerisation als Funktion der Zeit. $\eta-\varepsilon-1=+1,\ 0,\ -1,\ -2$.

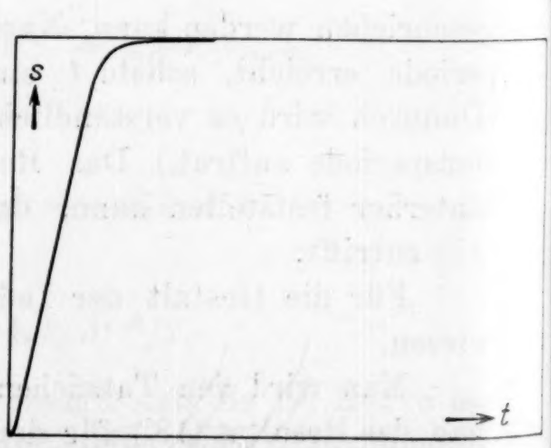


Fig. 1a. Die erste Kurve der Fig. 1 mit Berücksichtigung der endlichen Wachstumsdauer.

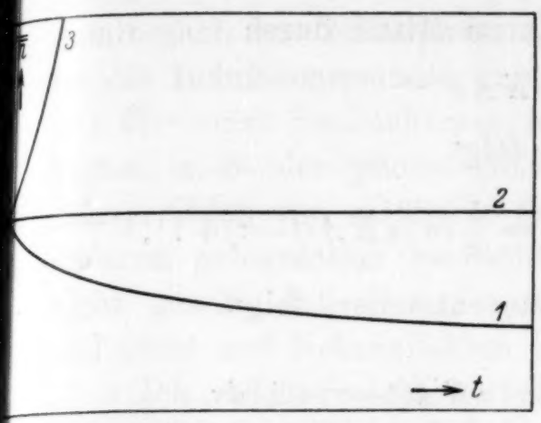


Fig. 2. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=1$, $\eta=1, 2, 3$.

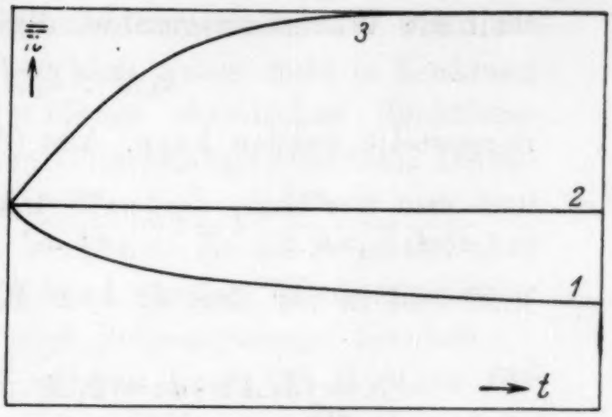


Fig. 3. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=2$, $\eta=1, 2, 3$.

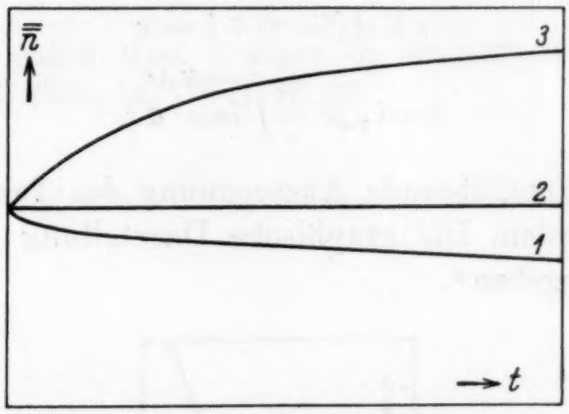


Fig. 4. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=3$, $\eta=1, 2, 3$.

IV. Der Wachstumsabbruch durch den sterischen Faktor.

Zum Abschlusse sei noch der Fall betrachtet, daß die Wirkung der Stabilisationsreaktion zurücktrete hinter derjenigen eines sterischen Faktors, der mit zunehmender Kettenlänge unbegrenzt abnimmt. Das Gesetz dieser Abnahme sei durch den Ansatz für die Reaktionskonstante des Wachstums

$$k_2 = Ke^{-\alpha n} \tag{19}$$

dargestellt, worin α und K Konstante bedeuten, während n die jeweils erreichte Anzahl der Kettenglieder bezeichnet. Dieser Ansatz ist bereits früher als wahrscheinlich hingestellt worden [3].

Wir beschränken uns hier auf den Beginn des Prozesses, so daß in erster Näherung mit der Anfangskonzentration A gerechnet werden kann. Dann folgt aus (19) für ein bestimmtes Kettenmolekül, das zur Zeit τ gekeimt ist,

$$\frac{dn}{dt} = KAe^{-\alpha n}, \tag{20}$$

[3] H. Dostal, Mh. Chem. **67** (1935) 63; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1936) 637.

weil die Wachstumsgeschwindigkeit im Mittel durch

$$k_2 M \div k_2 A = K A e^{-\alpha n}$$

dargestellt werden kann. Aus (20) folgt

$$\frac{dt}{d(\alpha n)} = \frac{e^{\alpha n}}{\alpha K A}, \quad t - \tau = \frac{e^{\alpha n} - 1}{\alpha K A}, \quad n = \frac{1}{\alpha} ln\{\alpha K A (t - \tau) + 1\},$$

und weil in der Zeit $d\tau$ $k_1 A^\varepsilon$ Keime entstehen, folgt

$$S = \int_0^t k_1 A^\varepsilon n \cdot d\tau = k_1 A^\varepsilon \frac{1}{\alpha} \int_0^t ln\{\alpha K A(t - \tau) + 1\} d\tau,$$

also mit der Substitution

$$\alpha K A(t - \tau) + 1 = x$$

$$S = k_1 A^\varepsilon \frac{1}{\alpha} \int_1^{1+\alpha K A t} ln x \cdot dx. \tag{21}$$

Die leicht durchzuführende Ausrechnung des Integrals darf hier unterlassen werden. Die graphische Darstellung von (21) ist in Fig. 5 wiedergegeben[4].

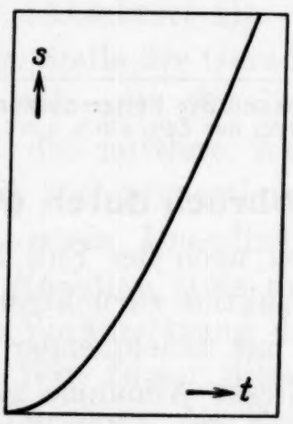


Fig. 5. Die Induktionsperiode im Falle eines sterischen Kettenabbruches.

V. Über die Größenordnungen der Konstanten.

Die in dieser Richtung interessanteste Frage ist diejenige nach der Größenordnung der mittleren Wachstumsdauer δ und

[4] (Zusatz bei der Korrektur am 22. VI. 1937.) Damit ist der Anfangsteil der Reaktion festgelegt; der weitere Verlauf kann nach den Formeln von Abschnitt II für bimolekulare Stabilisation bestimmt werden (das Gemeinsame ist nämlich die zeitliche Konstanz der mittleren Molekülgröße). Die Induktionsperiode kann auch hier unmeßbar klein ausfallen. Charakteristisch für den Fall der sterischen Wachstumsbegrenzung ist ein nahezu homogenes Reaktionsprodukt (im Gegensatz zu Formel 5a); falls man, z. B. bei einem natürlichen hochmolekularen Stoff, diesen Sachverhalt antrifft, wird man daraus auf einen sterischen Wachstumsabbruch schließen dürfen.

damit nach der Größenordnung der Induktionsperiode. Sehr oft ist die Induktionsperiode unmeßbar klein; dies steht in Einklang mit der sonst beobachteten Ablaufdauer chemischer Reaktionsketten, z. B. der photochemischen Chlorknallgasreaktion. Induktionsperioden von meßbarer Größe (Stunden) sind von uns und anderen gelegentlich beobachtet worden [5]. Es ist möglich, aber nicht gewiß, daß sie auf entsprechend großer Wachstumsdauer und nicht auf Nebeneffekten (infolge Beimengungen) beruhen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. H. Mark für die Anregung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[5]) H. Dostal und H. Mark, Z. angew. Ch. **50** (1937) 348. — H. Dostal und W. Jorde, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 23.

Studien zum Ramaneffekt

LXXIII. Einige Derivate des Drei- und Vier-Ringes

Von

R. Skrabal

153. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 12. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Im Anhang werden als Ergänzung zu den Mitteilungen Nr. 64[1], 67[2], 71[3], 72[4] die Raman-Spektren einiger weiterer Substanzen mit Cyclopropan- bzw. Cyclobutan-Ring mitgeteilt. Und zwar von: Cyclopropan- und Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester, von Cyclopropyl- und Cyclobutyl-carbaminsäure-methylester, von Cyclobutyl-amin und N-Dimethylcyclobutyl-amin sowie endlich von jenem Reaktionsprodukt, das beim Diazotieren des Cyclobutyl-amins erhalten wird.

a) Was das letztere anbelangt, so finden sich in der Literatur vielfach Hinweise dafür, daß bei dieser Diazotierung eine teilweise Isomerisierung derart stattfindet, daß ein Gemisch aus Cyclobutanol $C_4H_7 \cdot OH$ und Cyclopropylcarbinol $C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ entsteht: Nach Böseken[5] wird im Gegensatz zu anderen Cyclobutanderivaten das „Cyclobutanol" teilweise hydriert; nach Zelinsky-Gutt[6] zeigt das Oxydationsprodukt dieses Alkoholes Aldehydreaktion.

Da jedoch die Möglichkeit nicht auszuschließen ist, daß die Isomerisierung erst bei der Hydrierung bzw. Oxydation eintritt, — Demjanow-Dojarenko[7] erhalten auch bei der Oxydation von angeblich reinem Cyclobutanol ein Gemisch von Cyclopropylformaldehyd und Cyclobutanon —, so erscheint der Verlauf der Diazotierung des Cyclobutyl-amins noch nicht ganz geklärt. Nun

---

[1] K. W. F. Kohlrausch, R. Skrabal, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1937) 44, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 44.

[2] K. W. F. Kohlrausch, R. Skrabal, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282.

[3] K. W. F. Kohlrausch, R. Skrabal, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1937) 377, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 377.

[4] A. W. Reitz, R. Skrabal, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*), **146** (1937) 398, bzw. Mh. Ch. **70** (1937) 398.

[5] J. Böseken, Chem. Zbl. **1918**, II, 446.

[6] N. Zelinsky, J. Gutt, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 4745.

[7] N. J. Demjanow, M. Dojarenko, Ber. dtsch. Chem. Ges. **41** (1907) 43.

sind aber, wie gezeigt wurde [1], [2], [3], [4], die Derivate des Cyclobutans einerseits, die des Cyclopropans andererseits durch bestimmte Linien im Schwingungs- (bzw. Raman-) Spektrum charakterisiert und von einander unterscheidbar. Es muß sich somit auf optischem Wege und ohne chemischen Eingriff entscheiden lassen, ob das fragliche Reaktionsprodukt ein einheitlicher Körper ist oder ein Gemisch von merkbaren Mengen beider Ringderivate darstellt.

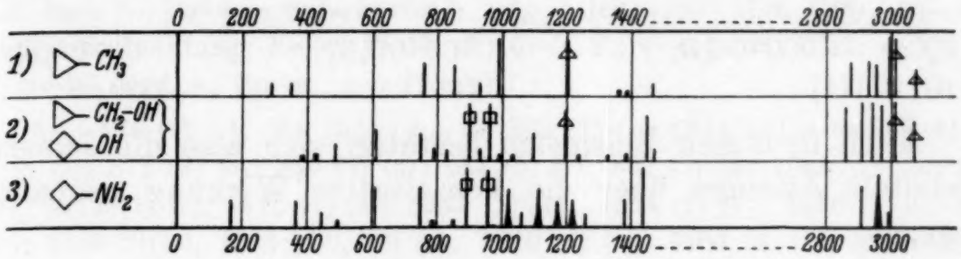


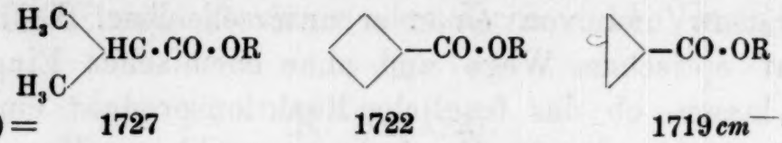
Fig. 1. Ramanspektren von 1 Methyl-cyclopropan, 3 Cyclobutyl-amin und 2 Diazotiertem Cyclobutylamin.

In Figur 1 werden dem Spektrum des Diazotierungsproduktes des Cyclobutyl-amins (Nr. 2) die Ramanspektren jener Substanzen gegenübergestellt, deren für ihr Schwingungsspektrum maßgebliche Konfigurationen noch die meiste Ähnlichkeit mit Cyclopropyl-carbinol einerseits, Cyclobutanol andererseits besitzen; es sind dies Methylcyclopropan[8] Nr. 1 (Äthylcyclopropan, das seiner Konfiguration nach geeigneter wäre, wurde leider noch nicht spektroskopisch untersucht) und Cyclobutyl-amin Nr. 3. Die für den Cyclopropan- bzw. Cyclobutanring charakteristischen Linien bei 1200, 3010, 3070 bzw. 900, 960 wurden im Spektrum 1 bzw. 3 mit den Zeichen Δ bzw. □ kenntlich gemacht. Der Vergleich der drei Spektren und die Feststellung, daß beide Arten von charakteristischen Linien sich im Spektrum Nr. 2 wiederfinden, besagt wohl eindeutig, *daß bei der Diazotierung von Cyclobutylamin Cyclopropyl-carbinol und Cyclobutanol nebeneinander entstehen*; das Mengenverhältnis dürfte ungefähr 1:1 sein.

Aus dem übrigen Zahlenmaterial des Anhanges sei folgendes hervorgehoben: *b)* Es wurde a. a. O. gezeigt, daß die Ringspannung sich durch einen konstitutiven Einfluß insoferne äußert, als die Festigkeit einer mit dem Ring konjugierten Gruppe

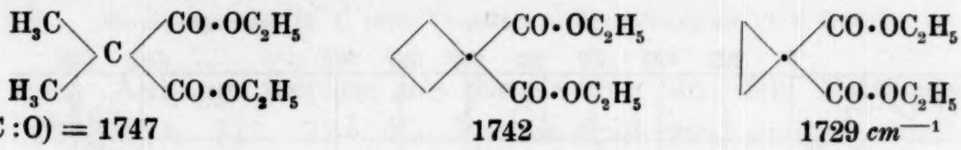
[8] L. Lespieau, M. Bourguel, E. Wakeman; Bull. Soc. Chim. France 51/52 (1932) 400.

bei zunehmender Ringspannung herabgesetzt wird. So ergaben sich für die CO-Frequenzen der Monocarbonsäureester im Mittel (vgl. Tabelle 1 in KOHLRAUSCH-SKRABAL[8]) die Werte:



ω(C:O) = 1727 1722 1719 cm^{-1}

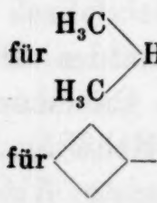
Ein qualitativ gleichartiger Effekt ist an den Dicarbonsäure-estern zu beobachten:



ω(C:O) = 1747 1742 1729 cm^{-1}

Auch in diesen Beispielen bestätigt sich also die seinerzeit abgeleitete Aussage über die konstitutive Wirkung gespannter Ringe.

c) Derselben Fernwirkung der Ringspannung wird man es auch zuschreiben dürfen, daß Cyclobutyl-amin erniedrigte NH_2-Frequenzen aufweist. Es ergibt sich nämlich:



für $HC \cdot NH_2$: $\omega(NH_2)$ = 3308 3345 cm^{-1}

für —NH_2: $\omega(NH_2)$ = 3294 3342 (?) cm^{-1}

wobei der Wert 3342, da nur eine Beobachtung m. F. vorliegt, wegen Überlagerung einer Hg-Linie unsicher ist.

Anhang.

1. *Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester*; $C_4H_6 \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$. Malonester-synthese (vgl. Literaturzitat [1]). Zweimalige Kolonnen-Fraktionierung bei vermindertem Druck. Sdp.$_{17}$ 112° (Lit. Sdp.$_{12}$ 104—105°); $n_{D,18\,4}$ = 1·4349 (Lit. $n_{D,19}$ = 1·4346). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2077, m. F., t = 16; Pl. 2078, o.F., t = 10; Ugd. m. bis st., n = 44.

$\Delta\nu$ = 146 (3) (*e*); 164 (2) (*e*); 209 (1) (*e*); 349 (6) (*k*, ± *e*, *c*); 753 (1) (*k*, *e*); 854 (7) (*k*, *f*, *e*, *c*); 930 (6) (*k*, *e*); 949 (6) (*k*, *e*); 1011 (5) (*k*, *e*); 1058 (1) (*k*, *e*); 1104 (3) (*k*, *i*, *e*); 1195 (0) (*k*, *e*); 1266 (1) (*k*, *e*); 1450 (8*b*) (*k*, *f*, *e*); 1742 ± 7 (4) (*e*); 2873 (5) (*p*, *k*, *e*); 2938 (12) (*q*, *k*, *e*); 2956 (10) (*p*, *k*); 2973 (12*b*) (*q*, *k*, *i*, *e*).

2. *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diaethylester*. $C_3H_4 \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$. Herstellung nach DOX-YODER[9] aus Äthylenbromid und Natrium-malonester. Sdp.$_{14}$ 98·8—99·4 (Lit. Sdp.$_{70}$ 130°; Sdp.$_{748}$ 214—216°; Sdp.$_{760}$ 214—215°; 213°); $n_{D,20\cdot1}$ = 1·4291 (Lit.[10, 11] $n_{D,7}$ = 1·4399; $n_{D,18}$ = 1·4345). Bisherige Beobachtung: Keine.

---

[9] A. W. DOX, L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 2097.

[10] J. H. GLADSTONE, Ber. dtsch. chem. Ges. **19** (1886) 1051.

[11] G. J. OESTLING, J. chem. Soc. London. **101** (1912) 473.

Pl. Nr. 2148, m. F., t=14; Pl. 2150, o. F., t=12; in letzterem Fall s. st. Ugd.; n=40.

Δν=368 (2) (*e, c*); 427 (0) (*e*); 507 (1) (*k, e, c*); 586 (0) (*e*?); 682 (0) (*e*?); 750 (2) (*k, e, c*); 852 (3 *b*) (*k, f, e, c*); 901 (2) (*e*); 968 (2) (*k, e*); 1021 (3 *b*) (*k, e*); 1108 (3) (*k, e*); 1202 (0) (*e*); 1265 (1) (*e*); 1304 (2 *b*) (*k, e*); 1412 (00) (*e*?); 1448 (4 *b*) (*k, e*); 1729±7 (2 *b*) (*e*); 2933 (4) (*q, k, e*); 2974 (4) (*q, k, e*); 3016 (2) (*q, k, e*); 3090 (1) (*q, k*).

3. *Cyclobutyl-carbaminsäure-methylester.* $C_4H_7 \cdot HN \cdot CO \cdot OCH_3$. Cyclobutancarbonsäure (l. c.) wurde mit trockenem Ammoniak in ihr Ammoniumsalz übergeführt und dieses 4 Stunden in der Bombe auf 200° erhitzt. Das entstandene Amid wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt (Schmp. 155—156°) und dem Abbau nach E. Jeffreys unterworfen[6]). $Sdp._{12}$ 104—105° (Lit. $Sdp._{12}$ 95—96°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2046, m. F., t=14; Pl. 2047, m. F., Sp. 0,44, t=30. Ugd. s., Sp. st., n=27.

Δν=164 (1) (*e*); 349 (5 *b*) (±*e, c*); 380 (1) (*e*); 492 (1) (*f, e, c*); 708 (1) (*e*); 778 (2) (*e*); 872 (2) (*e*); 903 (7) (*e*); 934 (5) (*e*); 963 (7) (*e*); 1048 (5 *b*) (*e*); 1118 (6) (*e*); 1171 (1) (*e*): 1210 (1) (*e*); 1260 (1) (*e*); 1354 (1) (*e*); 1440 (7) *e*); 1467 (2) (*e*); 1556 (0) (*e*); 1683±6½ (2) (*e*); 2919 (2) (*e*); 2954 (4) (*e*); 2975 (3) (*e*).

4. *Cyclopropyl-carbaminsäure-methylester.* $C_3H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot OCH_3$. Darstellung aus dem Amid der Cyclopropancarbonsäure nach Lipp[12]. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Schmp. 30° (Lit. 30—31°). $Sdp._{10}$ 82·2—83·6° (Lit. $Sdp._{11}$ 84—85°). Bisherige Beobachtung. Keine. Pl. Nr. 2263, m. F., t=14, ϑ=40°; Ugd. m., Sp. m.; Pl. 2264, o. F., Sp. 0·04, t=20, ϑ=40°; Ugd. im blau überstark, daher fast nur im violett verwendbar; n=49.

Δν=160 (½) (±*e*); 361 (3) (±*e*); 403 (½) (*e*); 505 (1) (*k, e*); 706 (0) (*k, e*); 763 (1) (*k, e*); 828 (3) (*k, i, e*); 877 (1) (*k, e*); 900 (3) (*k, e*); 972 (2) (*k, e*); 999 (2) (*k, f, e*); 1183 (4) (*k, e*); 1223 (2) (*k, e*); 1267 (2) (*k, e*); 1362 (1) (*e*); 1426 (2) (*e*); 1453 (3) (*k, e*); 1688 (0) (*e*); 2874 (1) (*p, e*); 2952 (4) (*q, k, c*); 3016 (5) (*q, o, k, i, e*); 3072 (2) (*q, p, o, e*); 3205 (1) (*q, k*?).

5. *Cyclobutylamin.* $C_4H_7 \cdot NH_2$. Darstellung aus dem Urethan Nr. 3 durch trockene Destillation mit frisch gelöschtem Kalk. Fraktionierung in der Kolonne. $Sdp._{728}$ 82—83°; $Sdp._{760}$ 83·2—84·2 (Lit. $Sdp._{752}$ 81·5°; 81—83°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2042, m. F., t=14; Pl. 2043, m. F., Sp. 0·04, t=30; Ugd. m., Sp. st., n=29.

Δν=113 (3) (*e*?); 165 (2) (*e*); 365 (2) (*f, e, c*); 445 (1) (*e, c*); 499 (½) (*e*?); 603 (3) (*f, e, c*); 746 (3) (*e, c*); 786 (0) (*e*?); 854 (0) (*e*?); 892 (7) (*e*); 957 (8) (*e*); 1022 (3 *b*) (*e*); 1062 (1) (*e*); 1114 (3 *b*) (*e*); 1173 (2 *b*) (*e*); 1215 (2 *b*) (*e*); 1260 (1) (*e*?); 1382 (2) (*e*); 1439 (5) (*e*); 2911 (3) (*e*); 2962 (4 *b*) (*e*); 3294 (1) (*e*); 3342 (1) (*e*?).

6. *N-Dimethyl-cyclobutylamin.* $C_4H_7 \cdot N(CH_3)_2$. Darstellung durch Destillation des Trimethyl-cyclobutyl-ammonium-hydroxyds (nach Willstätter[13]). Getrocknet über KOH, zweimal destilliert. $Sdp._{732}$ 96·9—97·2; $Sdp._{760}$ 98,0—98,3° [Lit. 97—98° (korr.)]. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2219, m. F., t=18; Pl. 2220, o. F., t=10; Ugd. s., Sp. st.; n=59.

Δν=250 (½) (*e*); 315 (1) (*e*); 360 (3) (*e, c*); 464 (2) (*e*); 479 (2) (*k, e, c*); 595 (½) (*e, c*); 743 (2) (*k, e*); 773 (0) (*e*); 876 (2) (*k, e*); 910 (5) (*k, e*); 944 (1) (*k, e*);

---

[12] P. Lipp, Liebigs Ann. Chem. **499** (1932) 20.

[13] R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 1995.

972 (3) (*k, e*); 1033 (1) (*k, e*); 1083 (3) (*k, e*); 1104 (3) (*k, e*); 1162 (3) (*k, e*); 1216 (2) (*k, i, e*); 1270 (1) (*k, e*); 1343 (3) (*k, e*); 1444 (5*b*) (*k, f, e*); 1465 (3) (*k, e*); 2724 (2) (*q, k*); 2768 (7) (*q, k*); 2810 (5) (*q, o, k*); 2848 (1) (*k*?); 2942 (10*b*) (*q, k, i, e*); 2969 (12*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

7. *Cyclobutanol* (?); $C_4H_7 \cdot OH$ (?). (Konstitution siehe Text). Herstellung aus dem salzsauren Cyclobutylamin mit Kaliumnitrit und Salzsäure (Zelinsky, Gutt [6]). Sdp.$_{740}$ 121—122° (Lit. Sdp.$_{740}$ 123°) $n_{D,19\cdot2} = 1\cdot4381$ (Lit. $n_{D,20} = 1\cdot4328$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2114, m. F., t = 20, Ugd. s., Sp. st., Pl. 2115, o. F., t = 13; Ugd. im blau, s. st., Sp. st.; n = 49.

$\Delta\nu$ = 387 ($^1/_2$) (*e, c*); 432 ($^1/_2$) (*e*); 483 (1) (*k, e, c*); 609 (2) (*k, e, c*); 748 (2) (*k, e*); 789 (1) (*k, e*); 829 (1) (*k, e*); 900 (6) (*k, e*); 928 (1) (*k, e*); 963 (6) (*k, i, e*); 996 ($^1/_2$) (*k, e*); 1032 (0) (*e*); 1096 (2) (*k, e*); 1195 (4) (*k, e*); 1240 (0) (*e*); 1330 ($^1/_2$) (*e*); 1383 ($^1/_2$) (*e*); 1448 (3) (*k, e*); 1469 (1) (*e*); 2864 (4) (*k, e*); 2912 (7) (*q, k, e*); 2943 (6) (*q, k, e*); 2972 (6) (*q, k, e*); 3009 (8) (*q, k, i*); 3072 (3) (*p, o, k*).

Untersuchungen über Azofarbstoffe III

Von

A. Rollett

Nach Versuchen von R. Birkner, K. R. Posselt, J. Hochstrasser und J. Stern

Mit 6 Figuren im Text

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Eingegangen am 12. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

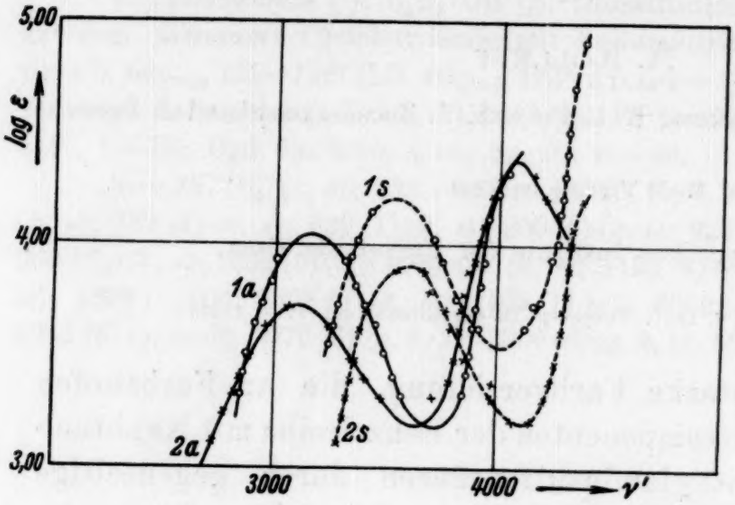
Die unerwartet starke Farbvertiefung, die an Farbstoffen aus verschiedenen Diazokomponenten der Benzolreihe mit Naphthol- beziehungsweise Naphthylaminsulfonsäuren durch gegenseitige Einwirkung verschieden gearteter Substituenten, über die bereits in den ersten beiden Arbeiten[1] berichtet wurde, festgestellt werden konnte, veranlaßte uns, das Verhalten dieser Stoffe auch in saurer und alkalischer Lösung zu überprüfen. Da bei den meisten der dargestellten Körper mehr oder weniger ausgeprägte Indikatoreigenschaften festgestellt werden konnten, vermuteten wir, daß es sich hierbei sowohl in den Lösungen als auch bei den Anfärbungen auf Schafwolle um stabile tiefer gefärbte Umschlagsprodukte handeln könne, wie dies unter anderen bei Methylrot im Vergleiche mit Methylorange der Fall ist.

Wir haben deshalb die in Betracht kommenden Farbstoffe mit Pufferlösungen von bekannten Aciditätsgraden, welche nach Kolthoff[2] hergestellt wurden, auf die Größenordnung der für die Farbänderung maßgeblichen Wasserstoffionenkonzentration geprüft. Für p_H 1–2 fand verdünnte Salzsäure, für p_H 12—14 verdünnte Natronlauge Verwendung. Die zwischenliegenden Werte wurden in Intervallen von je einer Zehnerpotenz bestimmt. Im Gebiete von p_H 3—5 wurden Puffermischungen aus Bernsteinsäure-Borax verwendet, während sie für p_H 6—8 aus Primär-Sekundär-Phosphat und für p_H 9—11 aus Borsäure-Soda zusammengestellt waren. Zu je 10 cm^3 der betreffenden Mischung kamen jeweils 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden 1%igen Farbstofflösung.

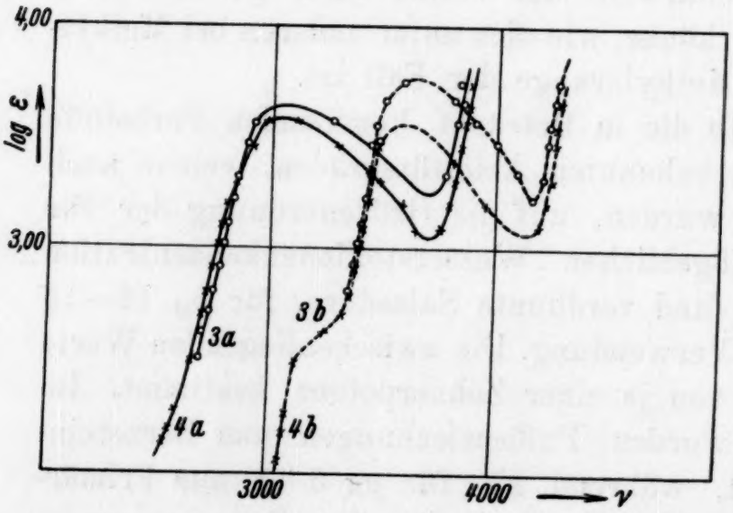
[1] Mh. Chem. **66** (1935) 193, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **144** (1935) 325. — Mh. Chem. **68** (1936) 403, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **145** (1936) 985.

[2] Kolthoff, Farbenindikatoren.

Bereits bei der ersten Versuchsreihe, den Farbstoffen mit Naphthionsäure als Kupplungskomponente, zeigte es sich, daß die Umschlagspunkte (bei Berücksichtigung einzelner größerer Umschlagsintervalle) mit wenigen Ausnahmen in einem relativ engem Bereiche, und zwar in diesem Falle zwischen p_H 3 und 5, meist jedoch um 3 lagen. Als Diazokomponenten kamen dabei unter anderen Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin, *p*-Amidophenol, die *o*-, *m*- und *p*-Verbindungen des Toluidins, Anisidins und der Amidobenzoesäure, weiters *o*- und *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Aminoazetanilid zur Verwendung. Für die Farbstoffe mit freier Aminogruppe wurden die entsprechenden Azetylkörper als Diazokomponente verwendet und erst aus den fertigen Farbstoffen der Essigsäurerest durch Verseifung entfernt.



			Maxima log ε	ν'
Kurve 1 *a*.	1 Naphthylamin-4 sulfonsäure	alkal.	4·212	3530
„ 1 *b*.	„ „	sauer	4·040	3160
„ 2 *a*.	1 Naphthylamin-5 sulfonsäure	alkal.	3·713	3072
			4·380	4080
„ 2 *b*.	„ „	sauer	3·836	3598



			Maxima log ε	ν'
Kurve 3 *a*.	1 Naphthylamin-6 sulfonsäure	alkal.	3·650	3070
„ 3 *b*.	„ „	sauer	3·750	3660
„ 4 *a*.	1 Naphthylamin-7 sulfonsäure	alkal.	3·610	3010
„ 4 *b*.	„ „	sauer	3·625	3630

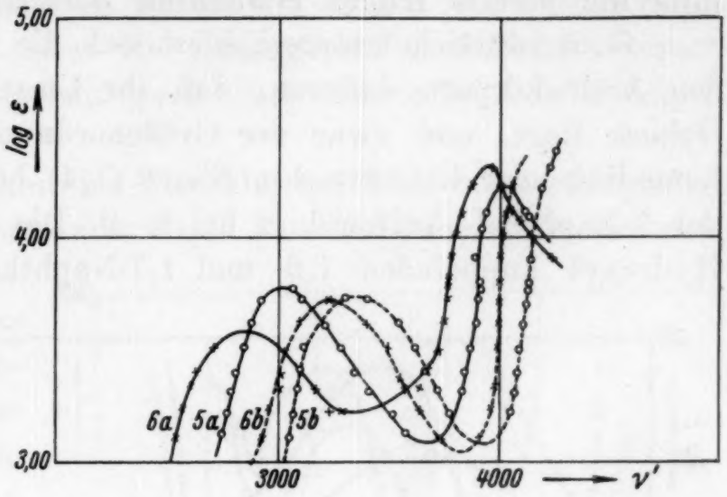
Bei den Beobachtungen in den Pufferlösungen zeigte es sich bald, daß mit den eingangs dieser Arbeit erwähnten Vermutungen kein rechter Zusammenhang zu finden ist. Die tieferen Farben liegen bei diesen Körpern im sauren Gebiete und umfassen die Farben von Rot bis Violett.

Entsprechende Erfahrungen wurden auch bei den 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure-Farbstoffen gemacht, wobei jedoch eine geringe Verschiebung der Umschlagsintervalle gegen den Neutralpunkt hin nicht zu verkennen ist.

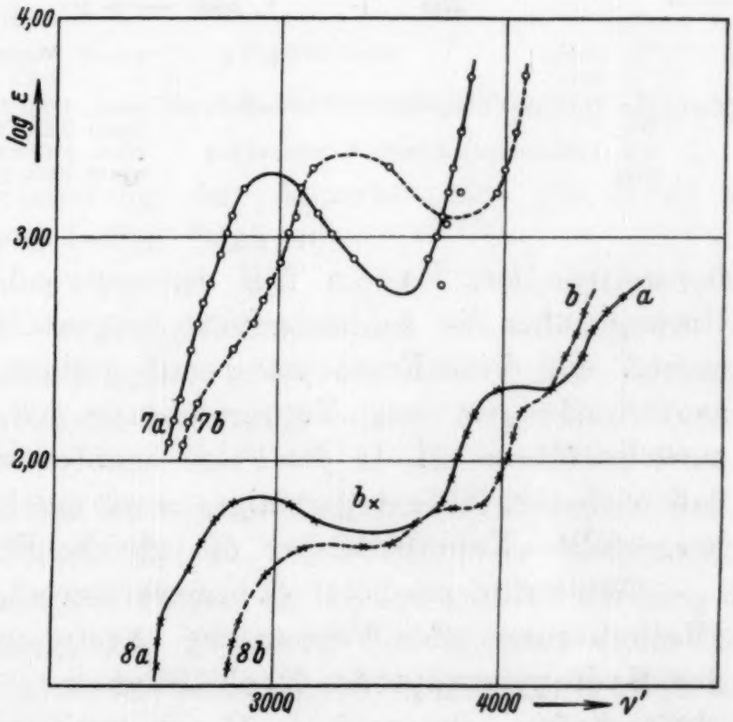
Auch die in Parastellung zur Aminogruppe kuppelnden 1,6- und 1,7-Isomeren lassen eine gewisse Regelmäßigkeit in den Umschlägen erkennen, die bei diesen Farbstoffen im Gebiet von p_H 4—5 liegen. In den meisten dieser Fälle ist die Beobachtung durch das Auftreten von Mischfarben sehr erschwert.

Es erwies sich somit, daß bei derartigen Körpern für die Größenordnung des Umschlagspunktes fast nur die Naphthalinkomponente ausschlaggebend ist, während der Benzolteil nur untergeordneten Einfluß ausübt.

Diese Beobachtungen fanden weitere Bestätigung durch Einbeziehung der aus den ent-



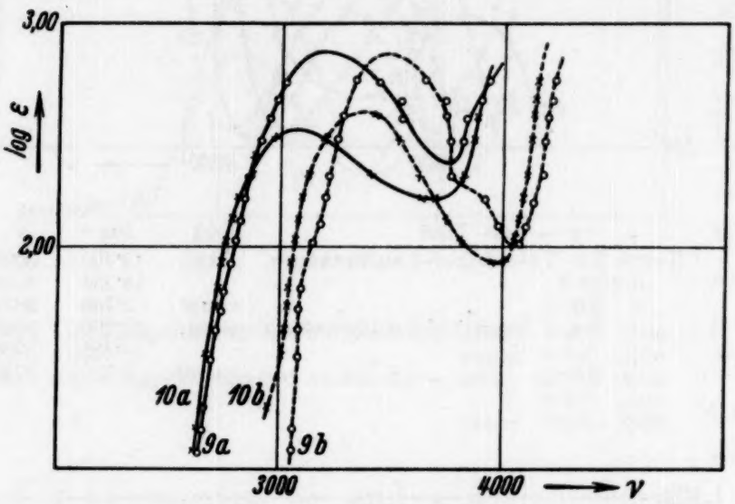
			Maxima log ε	Maxima ν'
Kurve 5 *a*.	1 Naphthol-4 sulfonsäure	alkal.	3·790	3025
			4·255	4065
„ 5 *b*.	„ „	sauer	3·740	3370
„ 6 *a*.	1 Naphthol-5 sulfonsäure	alkal.	3·590	2910
			4·285	3960
„ 6 *b*.	„ „	sauer	2·720	3248



			Maxima log ε	Maxima ν'
Kurve 7 *a*.	1 Naphthol-6 sulfonsaure	alkal.	3·220	2990
„ 7 *b*.	„ „	sauer	3·400	3320
„ 8 *a*.	1 Naphthol-7 sulfonsaure	alkal.	1·750	3340
			2·310	4180
„ 8 *b*.	„ „	sauer	1·880	2960
			2·310	4070

sprechenden Naphtholsulfonsäuren hergestellten Farbstoffe in den Bereich der Untersuchungen. Als Diazokomponenten fanden ebenfalls die bereits früher erwähnten Benzolderivate Verwendung.

Grundsätzlich unterscheiden sich die Oxyazofarbstoffe von den Aminokörpern dadurch, daß ihr Umschlag im alkalischen Gebiete liegt, und zwar der Größenordnung nach für die Abkömmlinge der LAURENTschen Säure (1,4) bei p_H 9—10, für jene der 1-Naphthol-5-sulfonsäure bei 8—9. Die in Parastellung zum Hydroxyl kuppelnden 1,6- und 1,7-Naphtholsulfonsäuren geben Umschläge, die um p_H 10 beziehungsweise um 9—10 liegen.



		Maxima log ε	ν′
Kurve 9 *a*.	Dimethyl 1 Naphthylamin-4 sulfonsäure alkal.	4·000	3240
„ 9 *b*.	„ „ „ sauer	3·850	3490
„ 10 *a*.	1 Methoxynaphthalin 4 sulfonsäure alkal.	3·425	3050
„ 10 *b*.	„ „ sauer	3·550	3370

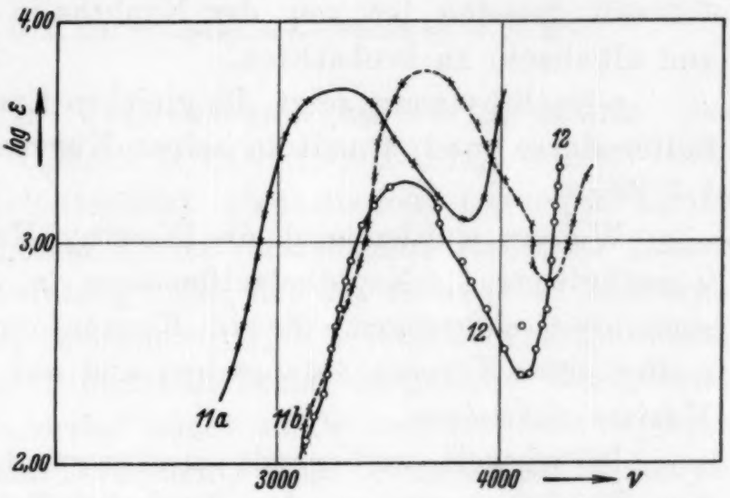
Besonders auffallend ist es, daß eine große Zahl der Oxyazofarbstoffe einen zweiten Umschlag im sauren Gebiete aufweisen[3], der in den meisten Fällen allerdings nur schwach, aber doch deutlich feststellbar ist. Da ein Teil der verwendeten Säuren auf dem Umwege über die Aminoderivate hergestellt ist, vermuteten wir zuerst, daß diese Erscheinung auf geringe Mengen von Amidoazoverbindungen, aus Verunreinigung des Ausgangsmateriales, zurückzuführen sei. In der Folge konnten wir jedoch feststellen, daß auch sorgfältigst gereinigte sowie auch auf anderen Wegen hergestellte Naphtholkörper die gleiche Erscheinung aufwiesen.

Weiterhin erscheint es bemerkenswert, daß bei Verätherung (Methylierung) oder Veresterung (Acetylieren und Benzoylieren) der Hydroxylgruppe des Naphthalinkernes sowohl die Indikatoreigenschaften als auch (mit nur geringen Schwankungen) die Hauptumschlagspunkte im Vergleiche zur unveränderten Substanz

[3] Über Beobachtungen an Phenol siehe MOLNARD, C. R. Hebd. & Séances Acad. Sci. **201** (1935) 59—65; Chem. Zbl. **1936**, I, 1601; MADELAINE GEX, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 2145.

erhalten bleiben. Auch in diesen Fällen wurde durch mehrfache Wiederholung der Reaktion und Zwischenreinigung das Vorhandensein unveränderten Farbstoffes so gut wie irgend möglich ausgeschaltet. Der meist viel geringeren Farbstärke der veresterten Farbstoffe entspricht auch ihre schwache Ausfärbung auf tierischer Faser.

Die Abhängigkeit des Umschlagspunktes von der Naphthalinkomponente veranlaßte uns, die U. V. Absorptionsspektren der verwendeten Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren in saurem und alkalischem Medium zu untersuchen. Die Aufnahmen wurden mit den Apparaten des Inst. für theoretische und physikalische Chemie der Univ. Graz durchgeführt und sprechen wir dem Vorstande Herrn Prof. Dr. R. KREMANN sowie Herrn Doz. Dr. M. PESTEMER für die Bereitstellung der Apparate und die Hilfe mit Rat und Tat unseren besten Dank aus.



			Maxima log ε	Maxima ν′
Kurve 11 *a*.	α Naphthylamin	alkal.	3·760	3250
„ 11 *b*.	„	sauer	3·820	3660
„ 12.	α Naphthalin sulfonsäure	alkal.	3·635	3520
		sauer	3·700	3560

Die Aufnahmen wurden mit Agfa Chromo-Isolarplatten nach der Methode der Vergleichsspektren ausgeführt. Die zu untersuchenden Verbindungen wurden als 0·001 molare Lösungen in 0·1 normaler Salzsäure beziehungsweise 0·1 normaler Natronlauge verwendet.

Es zeigt sich, daß im sauren Medium eine Verschiebung in das kurzwellige Gebiet eintritt. Von den vier untersuchten Naphthylaminsulfonsäuren zeigen die in 1,6 und 1,7 Stellung die stärkste Verschiebung. Die Differenz der Maxima sauer und alkalisch ergeben in ν′ für Kurve 1—370, 2—526, 3—580 und für 4—520. Die Intensität der Maxima nehmen mit der Wanderung der Sulfogruppe von Stellung 4 gegen 7 ab und sind mit Ausnahme der Kurve 4 (1,7) im sauren Gebiet größer.

Bei den Naphthol-isomeren ist die Verschiebung der Kurven für saure und alkalische Lösung untereinander ziemlich gleich,

mit Ausnahme der 1,7 Säure, die in jeder Beziehung von den anderen Körpern stark abweicht.

Zu weiterem Vergleiche wurden die Kurven durch Aufnahme des 1-Naphthylaminsulfonsauren Natrium sowie des α-Naphthylamins und der Naphthalinsulfonsäure in saurer und alkalischer Lösung ergänzt.

Das 1,7-Naphthylaminsulfonsaure Natrium gibt in neutraler und alkalischer Lösung identische Kurven (Maxim. log ε 2·580, ν′ 3060) dasselbe ist von der Naphthalin α sulfonsäure (sauer und alkalisch) zu beobachten.

α-Naphthylamin zeigt die gleichen Erscheinungen wie seine Sulfonsäuren und ähnelt in seiner Kurvenform am meisten der 1,7 Säure.

Weiters wurden noch die Dimethyl-Naphthionsäure und die 0 methylierte 1,4-Naphtholsulfonsäure in den Kreis der Untersuchungen einbezogen, die in Kurvenform und Lage den unmethylierten Körpern entsprechen und nur eine tiefere Lage der Maxima aufweisen.

In wieweit vorliegende spektrographische Ergebnisse mit den Erscheinungen an den Azofarbstoffen, welche aus diesen Säuren dargestellt sind und die im sichtbaren Teile des Spektrums in saurer Lösung eine scheinbare Farbvertiefung zeigen, in Verbindung zu bringen sind, sollen weitere in Gang befindliche spektrographische Aufnahmen ergeben.

Vorliegende Arbeit wurde zum Teile mit der Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft der Hochschullehrer Wien durchgeführt und sprechen wir hiefür unseren wärmsten Dank aus.

Zur Kenntnis des Diphenylcarbazons

Von

P. Krumholz und E. Krumholz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien 16
Vorstand Prof. Dr. F. Feigl

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Gelegentlich der Untersuchung der Autoxydation des Diphenylcarbazons[1] $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ wurde festgestellt, daß die Farbintensität alkoholischer Lösungen dieser Verbindung bei längerem Stehen beträchtlich zunimmt. Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß das verwendete Diphenylcarbazon noch Diphenylcarbazid $(C_6H_5 \cdot HN \cdot NH)_2CO$ enthält, durch dessen Oxydation das Diphenylcarbazon dargestellt wurde und welches durch Luftsauerstoff leicht zu Diphenylcarbazon oxydiert wird. Es wurde daher versucht, einen eventuellen Diphenylcarbazidgehalt im Diphenylcarbazon festzustellen und gegebenenfalls zu entfernen. Für das durch Oxydation von Diphenylcarbazid durch Luftsauerstoff in alkoholisch alkalischer Lösung[2] oder mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung[3] hergestellte Diphenylcarbazon wird übereinstimmend ein Schmelzpunkt von 156° bis 158° angegeben, welcher sich auch beim Umlösen aus Benzol oder Alkohol nicht ändert. Ein Gehalt an Diphenylcarbazid im Diphenylcarbazon kann durch Elementaranalyse kaum mit Sicherheit festgestellt werden, da sich die Analysenresultate der beiden Verbindungen nur unmerklich unterscheiden (z. B. in dem am meisten differierenden Wasserstoffwert um 0·8%).

Da nun das Diphenylcarbazon im Gegensatz zu Diphenylcarbazid einen sauren Charakter besitzt, wurde versucht, die Alkalisalzbildung des Diphenylcarbazons zu einer Trennung von eventuell darin vorhandenem Diphenylcarbazid zu verwerten. Hiezu wurde Diphenylcarbazon von Schmp. 157° in verdünnter Sodalösung gelöst und zur Entfernung von nichtversalztem

---

[1] P. Krumholz u. H. Watzek, Mh. Chem. **70** (1937) 437, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1937) 437

[2] G. Heller, Liebigs Ann. Chem. **263** (1891) 269.

[3] E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 260.

Diphenylcarbazid mehrmals ausgeäthert. Die ausgeätherte Sodalösung ergab nach Fällung mit Säure einen hellgelben Niederschlag, der nach Umlösen aus Wasser-Alkoholgemisch oder aus reinem Alkohol im Kapillarröhrchen rasch erhitzt bei ca. 127° schmolz.

Werden etwas größere Mengen dieses Körpers sehr langsam erhitzt, dann schmilzt dieser bei 125°, verfestigt sich bei weiterem Erhitzen um bei etwa 138° neuerdings zu einer tiefroten Flüssigkeit zu schmelzen.

Das so erhaltene Produkt erwies sich im qualitativen Verhalten gegen Quecksilber, Kupfersalze und Molybdate als identisch mit dem Ausgangsmaterial. Im Gegensatz zu Letzterem und zu Diphenylcarbazid bleibt jedoch die Violettfärbung mit Chromaten[4] in schwefelsaurer Lösung fast völlig aus. Die Chromatreaktion des Diphenylcarbazons von Schmp. 157° ist demnach zweifellos auf einen Gehalt desselben an Diphenylcarbazid zurückzuführen. Tatsächlich konnte auch aus den Ätherauszügen in unerwartet großer Menge (ca 30% des Ausgangsmaterials) Diphenylcarbazid isoliert werden.

Die Bestimmung des Äquivalentgewichtes des Produktes vom Schmp. 127° durch potentiometrische Titration mit Lauge an einer Antimonelektrode ergab einen Wert von 246 an Stelle des berechneten von 240. *Das Produkt vom Schmp. 127° dürfte demnach reines Diphenylcarbazon darstellen.*

Aus der Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes bei der Titration mit Lauge von annähernd 10^{-10} in 0,01 molarer Lösung berechnet sich die Dissoziationskonstante des Diphenylcarbazons zu $K_s \sim 10^{-8}$.

Um den Gehalt der in der Literatur als Diphenylcarbazon beschriebenen Verbindung vom Schmp. 157° an reinem Diphenylcarbazon festzustellen, wurden die Extinktionen alkalischer Lösungen der beiden Verbindungen miteinander verglichen. Hiebei wurde gefunden, daß zur Erreichung des gleichen Extinktionswertes die Konzentration des Produktes vom Schmp. 157° genau doppelt so groß sein muß, als die des von uns hergestellten reinen Diphenylcarbazons. *Offenbar stellt das „Diphenylcarbazon" vom Schmp. 157° eine Molekülverbindung von je einem Mol Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazid dar.* In der Tat konnte aus äqui-

[4] P. Cazeneuve, C. R. Akad. Sci. Paris **131** (1900) 346.

molekularen Lösungen der beiden Komponenten die Verbindung vom Schmp. 157° isoliert werden.

Es wurde weiterhin versucht, die Existenz der oben erwähnten Molekülverbindung durch eine thermische Analyse sicherzustellen. Das Schmelzpunktsdiagramm (Fig. 1) ist wegen der unscharfen und unter Zersetzung erfolgenden Schmelzpunkte nicht sehr scharf. Immerhin geht aus diesem mit Sicherheit die Existenz einer unter Zersetzung schmelzenden Molekülverbindung hervor. Zwischen der Molekülverbindung und dem reinen Diphenylcarbazon scheint Mischkristallbildung einzutreten, da ein Eutektikum nicht zu beobachten ist.

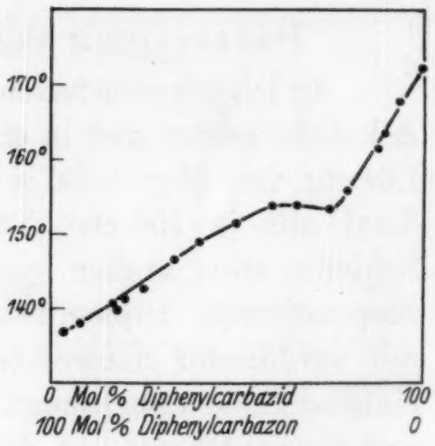


Fig. 1.

P. CAZENEUVE[5] hat vor längerer Zeit ein Natriumsalz des Diphenylcarbazons beschrieben, dem er auf Grund der Analysenwerte die Formel eines Mononatriumsalzes $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot CO \cdot NH \cdot NNa \cdot C_6H_5$ zuschreibt. Danach müßte durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Säuren reines Diphenylcarbazon entstehen; der Versuch ergab aber lediglich die Molekülverbindung vom Schmp. 157°. Die von CAZENEUVE angegebene Formulierung kann demnach nicht zu Recht bestehen. Eine Analyse der nach CAZENEUVE durch Oxydation von Diphenylcarbazid in alkoholisch-alkalischer Lösung dargestellten Natriumsalze ergab wechselnden und geringeren Natriumgehalt, als für obige Formel berechnet ist. Überdies konnten in den Produkten beträchtliche Mengen von Natriumcarbonat nachgewiesen werden.

Durch Umsetzung der Molekülverbindung vom Schmp. 157° mit alkoholischer Lauge konnte nun ein Natriumsalz hergestellt werden, welchem nach den Analysenresultaten die Formel einer Verbindung zwischen einem Mol des Natriumsalzes des Diphenylcarbazons und einem Mol Diphenylcarbazid zukommt. In Farbe und Kristallgestalt stimmt die Verbindung vollkommen mit dem CAZENEUVEschen Salz überein. Danach stellt letzteres nicht das reine Natriumsalz des Diphenylcarbazons sondern dessen durch Natriumcarbonat verunreinigte Molekülverbindung mit einem Mol Diphenylcarbazid dar. Schließlich gelang es durch Umsetzung

[5] P. CAZENEUVE, Bull. Soc. chim. France (3) 23 (1900) 592.

von reinem Diphenylcarbazon mit alkoholischer Lauge das formelreine Mono-Natriumsalz des Diphenylcarbazons darzustellen, welches im Gegensatz zu der in schokoladebraunen Blättchen kristallisierenden CAZENEUVEschen Verbindung ein dunkelviolettes mikrokristallines Pulver darstellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Diphenylcarbazon.

5 *g* Diphenylcarbazon vom Schmp. 157° werden in 75 *cm*³ heißen Alkohols gelöst und in eine einige Milligramm KCN[6] enthaltende Lösung von 25 *g* Soda in 500 *cm*³ Wasser gegossen. Hierauf wird 3mal mit je 150 *cm*³ Äther ausgeschüttelt und die wässerige Schichte stets sauber von dem Äther und dem darin teilweise suspendierten Diphenylcarbazid getrennt. Die Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt, in wenig heißem Alkohol gelöst, filtriert und vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei das Diphenylcarbazon in dünnen Nadeln ausfällt, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 1 bis 1·5 *g*. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, weniger in Benzol und Äther. Aus wenig Alkohol kristallisiert sie in langen, orangegelben Prismen.

Die vereinigten Ätherauszüge werden samt dem darin suspendierten Carbazid zwecks Entfernung von Diphenylcarbazon 2 mal mit je 500 *cm*³ 0·5 n NaOH ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umgelöst. Man erhält ca. 1·5 *g* Diphenylcarbazid vom Schmp. 173°. Beim Ansäuern der alkalischen Ausschüttlungen erhält man noch eine kleine Menge unreinen Diphenylcarbazons.

Eine 0·1 %ige methanolische Lösung des reinen Diphenylcarbazons gibt auf Zusatz des doppelten Volumens einer 0·005 %igen schwefelsauren Lösung von Kaliumbichromat nur eine schwache Rosafärbung im Gegensatz zu der intensiven Violettfärbung einer gleichkonzentrierten Lösung des Ausgangsmaterials.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 0·05 *g* des reinen Diphenylcarbazons in 4 *cm*³ Methanol gelöst und in 16 *cm*³ Wasser gegossen, wobei das Diphenylcarbazon zum größten Teil ausflockt. Unter stetigem Rühren wurde nun aus einer

[6] Zur Verhinderung der Autoxydation des Diphenylcarbazons.

Mikrobürette 0,155 n carbonatfreie Lauge zugesetzt und das Potential einer in die Lösung tauchenden Antimonelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters gemessen. In Fig. 2 ist der Potentialgang während der Titration wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich, liegt der Äquivalenzpunkt bei einem Verbrauch von ca. 1·31 cm^3 der 0·155 n NaOH, woraus sich das Äquivalentgewicht des Diphenylcarbazons zu 246 berechnet.

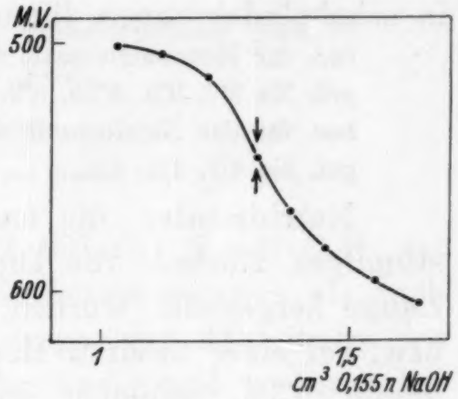


Fig. 2.

Zur Bestimmung der Extinktion wurde 1 cm^3 einer 0·08 %-igen Lösung der Molekülverbindung vom Schmp. 157° bzw. einer 0·04 %igen Lösung des reinen Diphenylcarbazons in Alkohol mit 0·2 n Lauge unter Zusatz von etwas Kaliumcyanid auf 25 cm^3 verdünnt und die Absorption der Lösung mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers [7] unter Verwendung eines Blaufilters bestimmt. Die Absorptionswerte (es wurden mehrere Proben der Verbindungen gemessen) waren innerhalb der Fehlergrenze der Methodik ($\pm$ 1—2 %) identisch.

Zur Herstellung der Molekülverbindung aus den Komponenten wurden gleiche Mengen reinen Diphenylcarbazons und Diphenylcarbazids (Schmp. 173°) in wenig heißem Äthyl- oder Methylalkohol gelöst und erkalten gelassen. Die auskristallisierte Substanz erwies sich nach Schmelzpunkt und Extinktion ihrer alkalischen Lösung als identisch mit „Diphenylcarbazon" vom Schmp. 157°.

Die thermische Analyse wurde so ausgeführt, daß reines Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazid in einer Achatschale innig verrieben wurden und die Schmelzpunkte der Gemische in ca. 1·5 mm weiten Kapillarröhrchen bestimmt wurden. Die Gemische sintern — vor allem bei höherem Carbazongehalt schon lange vor dem Schmelzpunkt, der aber immerhin auf $\pm$1° genau reproduziert werden kann.

Zur Herstellung der Natriumsalze aus reinem Diphenylcarbazon bzw. der Molekülverbindung Diphenylcarbazid-Diphenylcarbazon wurde 0·5 g derselben in wenigen cm^3 Methanol oder

[7] P. Krumholz, Mikrochemie 20 (1936) 227.

besser Äthanol heiß gelöst und mit einer Lösungvon 0·2 *g* NaOH in 2 cm^3 Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheiden sich die Alkalisalze ab, die nach längerem Stehen unter Abschluß von CO_2 abgesaugt, mehrmals mit wenig Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Natriumsalz aus reinem Diphenylcarbazon stellt ein violettes bis schwarzes Pulver dar, während das Natriumsalz aus der Molekülverbindung in schokoladebraunen dünnen Blättchen kristallisiert.

ber. für Mononatriumsalz des Diphenylcarbazons Na 8·78.
gef. Na 8·7, 8·5, 8·35, 8·9, 8·45.
ber. für das Natriumsalz der Molekülverbindung Na 4·56.
gef. Na 4·7, 4·4, 4·5.

Natriumsalze, die nach CAZENEUVE (loc. cit.) durch viertelstündiges Kochen von Diphenylcarbazid mit äthylalkoholischer Lauge hergestellt wurden, ergaben Natriumgehalte von 7·25% bzw. bei einer zweiten Herstellung von 8·3% während CAZENEUVE angibt, 9·3% gefunden zu haben. In den so erhaltenen Salzen konnte mikrochemisch[8] leicht ein Carbonatgehalt festgestellt werden.

Wird das nach CAZENEUVE bereitete Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man nach Umlösen des Produktes aus Alkohol die Molekülverbindung vom Schmp. 157°, deren Carbazongehalt photometrisch zu 50% bestimmt wurde.

[8] Nach F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie 8 (1930) 131.

Über die Autoxydation von Diphenylcarbazon

Von

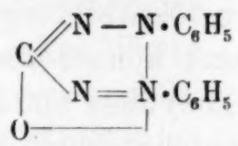
P. Krumholz und H. Watzek

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien 16
Vorstand Prof. Dr. F. Feigl

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Das Diphenylcarbazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N=N \cdot C_6H_5$ ist bekanntlich sowohl zur Salzbildung mit Schwermetallen als auch mit Alkalien befähigt. Wässerige Lösungen der Alkalisalze des Diphenylcarbazons sind jedoch nicht beständig und verlieren bei längerem Stehen ihre intensive orangerote Farbe[1]. Als Zersetzungsprodukt entsteht neben anderen Verbindungen ein farbloses Oxydationsprodukt des Diphenylcarbazons, welches ursprünglich als Diphenylcarbodiazon aufgefaßt wurde[2]. Nach Untersuchungen von E. Bamberger[3] besitzt letztere Verbindung jedoch die Konstitution eines Diphenyl-oxy-tetrazoliumbetains



Es wurde nun festgestellt, daß die Entfärbung des Diphenylcarbazons in ammoniakalischer Lösung wesentlich rascher erfolgt als etwa in natriumcarbonatalkalischer der gleichen Wasserstoffionenkonzentration. Des weiteren wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Entfärbung durch Spuren von Kupfersalzen wesentlich beschleunigt, dagegen durch geringe Mengen an Kaliumcyanid weitgehend herabgesetzt wird.

Bei Ausschluß von Luftsauerstoff sind ammoniakalische Lösungen von Diphenylcarbazon stabil; die Entfärbung derselben bei Luftzutritt beruht demnach auf einer Autoxydation des Diphenylcarbazons. Bei der Bestimmung der zur Entfärbung ammo-

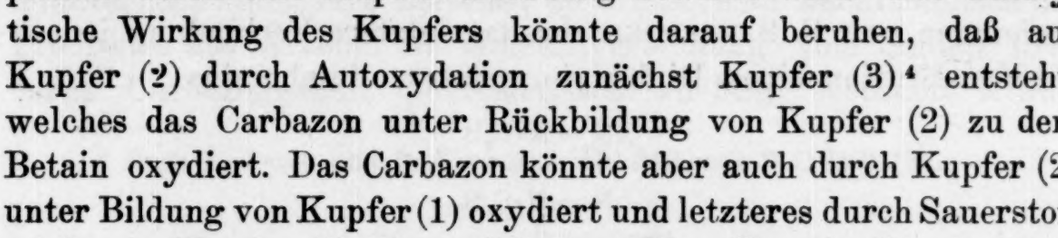
[1] P. Cazeneuve, Bull. Soc. chim. France (3) **23** (1900) 592.

[2] G. Heller, Liebigs Ann. Chem. **263** (1891) 269.

[3] E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 3749; Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 260.

niakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon nötigen Sauerstoffmenge wurde gefunden, daß ein Atom Sauerstoff ein Molekül Diphenylcarbazon zu oxydieren vermag. Übereinstimmend mit diesem Befund wurde als Oxydationsprodukt des Diphenylcarbazons das um zwei Wasserstoffatome ärmere „Betain" isoliert.

In Lösungen, die neben Ammoniak noch Ammonchlorid enthalten, demnach ein kleineres p_H besitzen, ist die durch ein Sauerstoffatom entfärbte Carbazonmenge wesentlich größer. Eine Erklärung hiefür brachte die Feststellung, daß unter diesen Versuchsbedingungen reichliche Mengen an Diphenylcarbazid entstehen. Offenbar disproportioniert sich das Diphenylcarbazon, angeregt durch dessen gleichzeitig erfolgende Autoxydation gemäß



zu Diphenylcarbazid und dem oben erwähnten Betain.

Die katalytische Wirkung des Kupfers bei der Autoxydation des Diphenylcarbazon ließ vermuten, daß die Oxydation des letzteren nicht unmittelbar durch Sauerstoff erfolgt, vielmehr primär durch eine Kupferverbindung bewirkt wird. Die katalytische Wirkung des Kupfers könnte darauf beruhen, daß aus Kupfer (2) durch Autoxydation zunächst Kupfer (3)[4] entsteht, welches das Carbazon unter Rückbildung von Kupfer (2) zu dem Betain oxydiert. Das Carbazon könnte aber auch durch Kupfer (2) unter Bildung von Kupfer (1) oxydiert und letzteres durch Sauerstoff wieder in Kupfer (2) übergeführt werden. Übereinstimmend mit der letzteren Annahme wurde festgestellt, daß ammoniakalische Kupfer(2)salzlösungen Diphenylcarbazon auch bei Ausschluß von Sauerstoff zu oxydieren vermögen, wobei sowohl die orangerote Farbe des Carbazons als auch die blaue Kupferaminfarbe verschwindet. Schüttelt man eine durch Kupferzusatz eben entfärbte ammoniakalische Lösung von Diphenylcarbazon mit Luft, dann erscheint in wenigen Sekunden die blaue Kupfer(2)aminfarbe wieder. Die quantitative Bestimmung der zu der Oxydation des Diphenylcarbazons nötigen Kupfermenge ergab, daß 2 Moleküle des Kupfer(2)salzes ein Molekül Diphenylcarbazon unter Entfärbung oxydieren.

Die katalytische Wirkung des Kupfers bei der Autoxydation des Diphenylcarbazons dürfte demnach darauf beruhen,

[4] Über die Rolle von Kupfer(3)verbindungen bei kupferkatalysierten Oxydationsreaktionen vgl. F. Feigl und R. Uzel, Mikrochemie **19** (1936) 132.

daß das Kupfer(2)aminion das Diphenylcarbazon (bzw. dessen in alkalischer Lösung vorliegendes Anion) unter Bildung von Kupfer(1) oxydiert; das entstandene Kupfer(1) autoxydiert sich zu Kupfer(2) und kehrt wieder in die Reaktion zurück. Die vergiftende Wirkung von Kaliumcyanid beruht offenbar auf der Bildung des bekanntlich nicht autoxydablen Kupfer(1)cyanids.

Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen wurde die Kinetik derselben in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner Diphenylcarbazon, Kupfer und Ammoniak untersucht. Die kinetischen Messungen erfolgten durch photometrische Verfolgung der Entfärbung ammoniakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon mit Hilfe einer kürzlich an anderer Stelle beschriebenen Anordnung[5]. Um Störungen durch Änderungen des p_H auszuschalten, wurden die Messungen unter Verwendung eines NH_3-NH_4Cl-Puffers (1 : 1) ausgeführt. Die Lösungen wurden bei 15° mit Luft gesättigt.

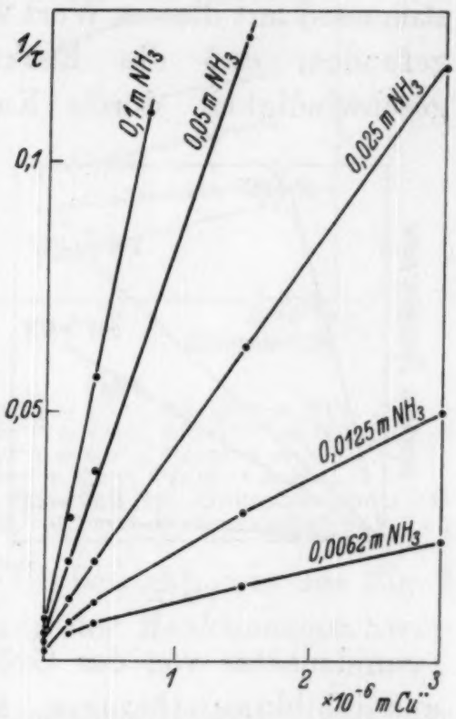


Fig. 1.

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die reziproken Werte der Viertelwertzeiten $1/\tau$ verwendet.

Die Ermittlung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kupfer- und Ammoniakkonzentration erfolgte bei einer Carbazonkonzentration von $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Molen im Liter. Die Kupferkonzentration wurde von $1{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ Molen im Liter, die Ammoniakkonzentration (bezogen auf freies NH_3) von $6{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-1}$ Molen im Liter variiert.

Fig. 1. zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kupferkonzentration bei konstanter Carbazonkonzentration und verschiedenen Ammoniakkonzentrationen. Bei Ammoniakkonzentrationen zwischen 2·5 bis $10 \cdot 10^{-2}$ Molen im Liter besteht eine lineare Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Kupferkonzentration, die bei geringeren Ammoniakkonzentrationen nicht mehr vorhanden ist.

[5] P. Krumholz, Microchimica Acta I (1937) 205.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht auch ohne Zusatz von Kupfer einen merklichen Betrag, was im Hinblick auf die katalytische Wirkung schon geringster Kupfermengen auf einen Eigengehalt der Reaktionsansätze an Kupfer zurückzuführen sein dürfte. Extrapoliert man die Geschwindigkeitskurven bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse, so erhält man als vermutlichen Kupfergehalt der Reaktionsansätze den Betrag von $0{\cdot}5—1 \cdot 10^{-7}$ Molen Kupfer im Liter[6]. Übereinstimmend mit diesem Wert wurde gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kaliumcyanidzusätze von der Größenordnung einer etwaigen Kupfer(1)-cyanidbildung (bezogen auf obigen Kupfergehalt) wesentlich herabgesetzt wird (Fig. 2). Eine Kaliumcyanidmenge von $3 \cdot 10^{-7}$ Molen im Liter hemmt danach die Reaktion um das ca. vierfache, höhere Cyanidkonzentrationen verringern die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Autoxydation des Diphenylcarbazons bei völliger Abwesenheit von Kupferionen unterbleibt.

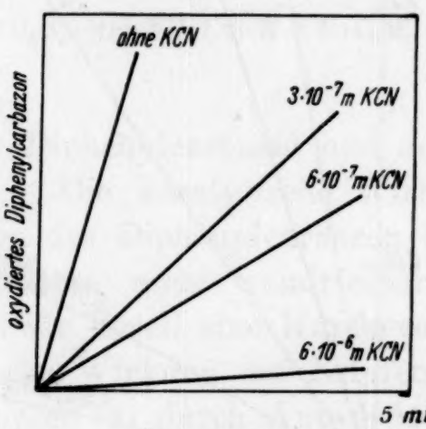


Fig. 2.

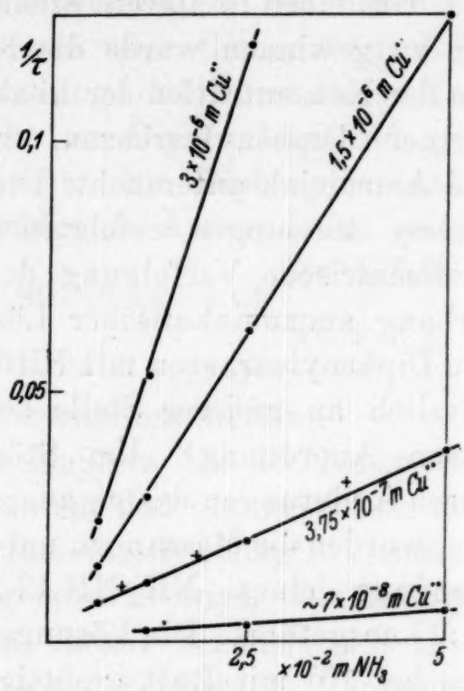


Fig. 3.

Was die Herkunft des in den Reaktionsansätzen zweifellos vorhandenen Kupfers betrifft, so dürfte dieses sowohl von dem verwendeten Wasser als auch von den Reagentien herrühren. Versuche, den Kupfergehalt durch Destillation des Wassers über Säuren, Laugen, Zinn und Zink herabzusetzen verliefen ergebnislos.

[6] W. Reinders und S. I. Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925) 257, bestimmten in analoger Weise bei der Untersuchung der Autoxydation von Sulfit den Kupfergehalt ihrer Reaktionssansätze zu $3{\cdot}10^{-7}$ Molen im Liter. — F. Haber und O. H. Wansbrough Jones, Z. physik. Chem. **18** (1932) 119, zu $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Molen im Liter.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht ist die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Bereiches von ca. 6 bis $50 \cdot 10^{-3}$ Molen NH_3 im Liter auch bei Variation der Kupfermenge eine lineare Funktion der Ammoniakkonzentration.

Bei weiterer Erhöhung der Ammoniakkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr linear zu, erreicht bei ca. 0·1 Molen NH_3 im Liter ein Maximum, um bei höheren NH_3-Konzentrationen wieder abzunehmen (Fig. 4). Eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration

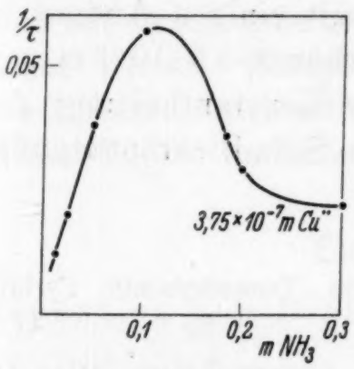


Fig. 4.

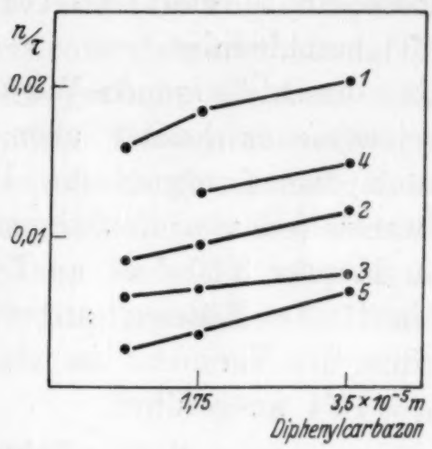


Fig. 5.
1 = $3{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++}, $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ m NH_3.
2 = $3{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++}, $1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$ m NH_3.
3 = $3{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++}, $6{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ m NH_3.
4 = $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ m Cu^{++}, $6{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ m NH_3.
5 = ca 10^{-7} m Cu^{++}, $5 \cdot 10^{-2}$ NH_3 (Ordinatenwerte × 0·5).
n = $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ m : x · m Diphenylcarbazon.

auf das Dreifache (Puffer $3NH_3 : 1NH_4Cl$) bewirkt, wie aus Fig. 3 hervorgeht, keine wesentliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Diphenylcarbazons ist bei Kupfergehalten von $3{\cdot}5$—$15 \cdot 10^{-7}$ Molen im Liter sehr gering, merklich dagegen bei sehr geringen Kupferkonzentrationen (Fig. 5). Es ist jedoch möglich, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Carbazonkonzentration in letzterem Falle zumindest teilweise durch einen Kupfergehalt des Diphenylcarbazons vorgetäuscht wird.

Dagegen besteht, wie einige orientierende Messungen zeigten, eine bedeutende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. In einer an Kupfer $3{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ *m*, an Ammoniak $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ *m* und an Diphenylcarbazon $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ *m* Lösung ist die Reaktionsgeschwindigkeit in einer sauerstoffgesättigten Lösung etwa dreimal höher als in einer luftgesättigten.

Die Resultate der kinetischen Messungen zeigen zunächst, daß zumindest bei höheren Kupferkonzentrationen, bei denen eine nur geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Carbazonkonzentration besteht, das Diphenylcarbazon offenbar nicht an dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang teilnimmt, wohl aber Kupfer, Sauerstoff und Ammoniak. Vermutlich ist die Autoxydation des gebildeten Kupfer(1)salzes langsamer als die Reaktion zwischen Diphenylcarbazon und Kupfer(2)aminsalz und daher geschwindigkeitsbestimmend. Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Ammoniakkonzentration macht es wahrscheinlich, daß letzteres den Autoxydationsvorgang von Kupfer(1) beschleunigt.

Eine beschleunigende Wirkung auf die Autoxydation des Diphenylcarbazons besitzt aber nicht nur das Ammoniak, sondern auch dessen organische Derivate. In Tabelle 1 sind die Viertelwertzeiten von Reaktionsansätzen mit einigen Aminen in einer an Kupfer $3 \cdot 10^{-6}$ *m*, an Diphenylcarbazon $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ *m* und an Amin 10^{-2} *m* Lösung angeführt. Zur Konstanthaltung des p_H wurden die Versuche in einem 0·2 *m* Soda-Bicarbonatpuffer vom $p_H = 10{\cdot}4$ ausgeführt.

Tabelle 1.

Ohne Amin	Ammoniak	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin	Pyridin
τ[7] = 150	22	60	115	65	47

Es wurde weiterhin eine Reihe von als Oxydationskatalysatoren bekannten Schwermetallsalzen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf die Autoxydation des Diphenylcarbazons in ammoniakalischer Lösung untersucht.

Die Versuche wurden in einer an Ammoniak $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, an Diphenylcarbazon $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ *m* Lösung unter Zusatz von je 10^{-5} *g* Metall (als Chlorid oder Nitrat) pro Kubikcentimeter ausgeführt. In Tabelle 2 sind die Viertelwertzeiten sowie deren reziproke Werte abzüglich des Wertes des Blindversuches ausgeführt.

Tabelle 2.

Metall	O	Ag	Hg	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Pt	Pd	Cu
τ =	130	85	140	130	100	110	90	50	45	10	35	0·08[8] sek.
$1/\tau - 1/\tau_0$ =	4	−1	0	2	1	3	12	14	90	22	12500×10³	

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die katalylische Wirksamkeit der untersuchten Metalle mit Ausnahme des Platins im Vergleich mit der Aktivität des Kupfers sehr gering und ver-

[7] Die Meßresultate sind quantativ ohne weiteres nicht vergleichbar; bei einem p_H von 10·4 liegt Ammoniak zu ca. 90%, Trimethylamin zu ca. 80% Pyridin praktisch vollständig als katalytisch wirksames, nicht versalztes Molekül vor, während Mono- und Dimethylamin als stärkere Basen zu ca. 60% versalzt sind.

[8] Berechnet aus Messungen bei geringeren Kupfergehalten.

mutlich (zumindest teilweise) auf eine Verunreinigung derselben mit Kupfer (ca. 0·01 bis 0·1 %) zurückzuführen. Aber auch die Wirksamkeit des Platins ist um ca. 2 Zehnerpotenzen geringer als die des Kupfers.

Die katalytische Wirkung des Kupfers auf die Autoxydation des Diphenylcarbazons ist danach von bemerkenswerter Spezifität.

Diese bedeutende Spezifität und die hohe Empfindlichkeit der Reaktion lassen es als aussichtsreich erscheinen, diese für die quantitative Bestimmung sehr geringer Kupfermengen, vornehmlich in Wässern zu verwenden. Die unter bestimmten Bedingungen vorhandene Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Kupferkonzentration bedeutet hiebei einen wesentlichen Vorteil. Einige diesbezügliche Versuche ergaben z. B. in käuflichem destilliertem Wasser Kupfergehalte bis zu $2 \cdot 10^{-6}$ Molen Kupfer im Liter.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Diphenylcarbazon durch Luftsauerstoff.

100 cm^3 fassende Schliffflaschen wurden mit 75 cm^3 bei 15° mit Luft gesättigten Wassers und 10 cm^3 *m* NH_3 gefüllt und eine Lösung von 40 γ Kupfer (als Sulfat) zugesetzt. Hierauf wurden verschiedene Mengen einer 1 %igen methanolischen Lösung von reinem Diphenylcarbazon[9] zugefügt, rasch mit Wasser aufgefüllt und luftfrei verschlossen. Nach Zusatz von 0·75 cm^3 der Carbazonlösung trat nach ca. 1 Minute Entfärbung ein. 1 cm^3 der Carbazonlösung wurde in 5—10 Minuten, 1·5 cm^3 in ca. 1 Stunde verbraucht. Auf Zusatz von 1·75 cm^3 trat auch nach 24 Stunden keine völlige Entfärbung ein. Für die in 100 cm^3 Wasser bei 15° vorhandene Sauerstoffmenge von 1·0 *mg* berechnet sich unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Sauerstoffatom ein Molekül Diphenylcarbazon oxydiert, ein Verbrauch von 15 *mg* Diphenylcarbazon, während ein Verbrauch von 15 bis 17 *mg* gefunden wurde.

Wird der gleiche Versuch unter Zusatz von 10 cm^3 eines an NH_3 und NH_4Cl molaren Puffers ausgeführt, dann werden Mengen bis zu 1·5 cm^3 der 1 %igen Carbazonlösung annähernd so rasch verbraucht wie in rein ammoniakalischer Lösung. Im Gegensatz zu dieser werden aber nach längerem Stehen weitaus

[9] Vgl. dazu P. Krumholz und E. Krumholz, Mh. Chem. **70** (1937) 431, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **146** (1937) 431.

größere Carbazonmengen entfärbt. So verschwindet nach ca. 6 Stunden die Färbung von 5 cm^3 der Carbazonlösung bis auf einen geringen Rest. Nach 24 Stunden verschwindet die Färbung von 10 cm^3 Carbazonlösung bis auf eine Menge von ca. 1 cm^3 (bestimmt durch Vergleich der Farbe der Lösung mit Carbazonlösungen bekannten Gehaltes).

Es scheint danach keine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Carbazongehalt zu bestehen.

Werden die Versuche in einer reinen Wasserstoffatmosphäre mit luftfreiem Wasser ausgeführt, dann werden 0·5 cm^3 der 1%igem Carbazonlösung nach ca. 6 Stunden entfärbt, wahrscheinlich zufolge eines nicht vollständigen Ausschlusses von Luftsauerstoff. Bei Luftzutritt erfolgt die Entfärbung in wenigen Sekunden. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß eine Entfärbung von Diphenylcarbazonlösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht stattfindet.

Werden die in Anwesenheit von NH_3 und NH_4Cl entfärbten Carbazonlösungen mit einer schwefelsauren 0·005%igen Lösung von Kaliumbichromat versetzt, dann tritt bei Mengen von mehr als 1 cm^3 der 1%igen Diphenylcarbazonlösung in 100 cm^3 die für Diphenylcarbazid charakterische Violettfärbung auf[10], deren Intensität bei Verwendung größerer Mengen an Diphenylcarbazon sehr beträchtlich ist.

Darstellung von Diphenyl-oxy-Tetrazoliumbetain durch Autoxytation von Diphenylcarbazon.

100 cm^3 0·1 m Ammoniak werden nach Zusatz von 0·1 mg Kupfer (als Sulfat) innerhalb einer Stunde unter Schütteln portionenweise mit einer Lösung von 0·5 g Diphenylcarbazon in 25 cm^3 Methanol versetzt. Nach Zugabe der halben Carbazonmenge werden weitere 0·1 mg Kupfer zugefügt. Ist die rote Farbe des Diphenylcarbazons verschwunden, was zumeist nach ca. 1 Stunde der Fall ist, so wird die schmutzig-gelbe Lösung im Vacuum bei ca. 40° eingedampft. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, filtriert und mit viel Äther gefällt. Das Rohprodukt (ca. 0·25 g) wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle umgelöst. Ausbeute an reinem Betain vom Knallpunkt[11] 178—180° 0·16 bis 0·2 g.

[10] P. Krumholz und E. Krumholz, loc. cit. Das verwendete Diphenylcarbazon war praktisch frei von Diphenylcarbazid.

[11] E. Bamberger, loc. cit.

Oxydation von Diphenylcarbazon durch Kupfer(2)-aminsalz.

In einem mit einer Mikrobürette von 10 cm^3 Inhalt verbundenen Kölbchen von 150 cm^3 Inhalt werden 4·64 *mg* Kupfer (als Sulfat) in 75 cm^3 Wasser gelöst zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Hierauf wird 1 cm^3 Ammoniak (d 0·91) zugefügt und im Wasserstoffstrome eine 0·1 %ige methanolische Lösung von reinem Diphenylcarbazon zufließen gelassen. Ca. 9 cm^3 der Carbazonlösung werden im Maße des Zutropfens entfärbt, ein weiterer halber Kubikcentimeter in einigen Minuten. Auf Zusatz eines weiteren Kubikcentimeters bleibt die Färbung ca. 20 Minuten bestehen und verschwindet dann langsam, offenbar durch Zutritt geringer Sauerstoffmengen. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Molekül Diphenylcarbazon durch 2 Moleküle Kupferaminsalz oxydiert wird, berechnet sich ein Verbrauch von 9·44 *mg* Diphenylcarbazon, während experimentell ein Verbrauch von 9—10 *mg* gefunden wurde.

Reaktionskinetische Messungen.

Die kinetischen Messungen erfolgten durch zeitliche Verfolgung der Entfärbung ammoniakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers[12]. Das Photometer befand sich in einem Thermostaten von 15°, bei welcher Temperatur sämtliche Messungen ausgeführt wurden. Zur Aufnahme der Reaktionsansätze dienten Küvetten von 5 cm^3 Inhalt bei einer Schichthöhe von ca. 25 *mm*. Die Messungen erfolgten mit blau-gefiltertem Licht (Filter BG 7 4 *mm* dick von SCHOTT nnd GEN Jena, Durchlässigkeitsmaximum ca. 500 $\mu\mu$).

Das Photometer wurde zunächst mit Carbazonlösungen bekannter Konzentration geeicht und die Ausschläge des zur Ablesung des Photostromes dienenden Meßinstrumentes graphisch als Funktion der Konzentration aufgetragen. Um eine Oxydation des alkalischen Eichlösungen zu vermeiden erhielten letztere neben 1 % NaOH einen Zusatz von 0·5 % KCN.

Sämtliche Gefäße waren gut ausgedämpft und wurden vor jeder Verwendung mit Salpeter-Schwefelsäure gereinigt. Das Trocknen der Pipetten erfolgte durch Durchblasen (nicht Saugen!) eines gereinigten Luftstromes.

[12] P. KRUMHOLZ, loc. cit.

Das zu der Herstellung der Lösungen verwendete Wasser wurde durch Destillation von Leitungswasser in der von F. Rappaport[13] beschriebenen Apparatur bereitet und in gut gedämpften Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt. Das gleiche gilt für die aus reinstem Ammoniak und Salzsäure bereiteten Pufferlösungen.

Das Diphenylcarbazon[14] wurde durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt und zu 0·02 bis 0·08% in über Silberoxyd destilliertem Alkohol gelöst. Da die Farbintensität der Lösungen bei längerem Stehen zunimmt, wurden höchstens drei Tage alte Lösungen verwendet.

Zur Ausführung der kinetischen Messungen wurden die Reaktionsansätze aus Puffer und Kupferlösung (Volumen 4·7 cm^3) in den Küvetten vorgekühlt und zu einem bestimmten Zeitpunkt 0·1 cm^3 der Diphenylcarbazonlösung mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung[15] eingeblasen. Nach verschiedenen Zeiten wurden die Ausschläge des Meßinstrumentes abgelesen, mit Hilfe der Eichkurve die zugehörigen Carbazonkonzentrationen ermittelt und graphisch als Funktion der Reaktionszeiten dargestellt. Bei geringen Reaktionszeiten erfolgte die Zeitmessung mit Hilfe eines Metronoms. In den meisten Fällen wichen die Geschwindigkeitskurven innerhalb der Viertelwertzeiten nicht merklich von einer Geraden ab; wo dies der Fall war, wurden die Viertelwertzeiten nicht direkt dem Geschwindigkeitsdiagramm entnommen, sondern durch Extrapolation der Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug bei Viertelwertzeiten von mehr als 10 Sekunden bei kupferfreien Ansätzen 10—20%, bei größeren Kupferkonzentrationen 5—10%. Jede Messung wurde zumindest einmal wiederholt, für jede Reaktion etwa 10 Punkte der Geschwindigkeitskurve aufgenommen. Auf die detaillierte Angabe der zahlreichen Einzelmessungen wird verzichtet, da eine genaue rechnerische Auswertung der Resultate im Hinblick auf die Kompliziertheit der Reaktion kaum möglich ist und die prinzipiellen Ergebnisse aus den graphischen Darstellungen hervorgehen.

---

[13] F. Rappaport.

[14] Für die kinetischen Messungen wurde die Molekülverbindung zwischen Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazid (vgl. P. Krumholz und E. Krumholz, loc. cit.) verwendet, da zur Zeit der Ausführung der Messungen diese Verbindung als reines Diphenylcarbazon galt und letzteres noch nicht bekannt war.

[15] P. Krumholz, loc. cit.

Library

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

70. Band, 6. Heft

Mit 28 Textfiguren

(Ausgegeben im August 1937)



Leipzig und Wien 1937
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G. Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

Inhalt

Seite

Kohlrausch K. W. F. und *Skrabal R.*, Studien zum Ramaneffekt LXXI. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 1937.) 377

Reitz A. W. und *Skrabal R.*, Studien zum Ramaneffekt LXXII. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 1937.) 398

Mladenović M., Über die Elemisäure aus Manila Elemiharz IX. (Eingegangen am 21. 5. 1937.) 405

Dostal H., Über die Reaktionskinetik der Kettenpolymerisationen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 5. 1937.) 409

Skrabal R., Studien zum Ramaneffekt LXXIII. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 6. 1937.) 420

Rollett A., Untersuchungen über Azofarbstoffe III. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 6. 1937.) 425

Krumholz P. und *Krumholz E.*, Zur Kenntnis des Diphenylcarbazons. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 6. 1937.) 431

Krumholz P. und *Watzek H.*, Über die Autoxydation von Diphenylcarbazon. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 6. 1937.) 437

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Redlich O., *Kurz T.* und *Stricks W.*, Streuspektren einiger anorganischer Verbindungen. (Eingegangen am 21. 6. 1937.)

Weiss R., 4′,4″-Dihydroxy-3′,5′,3″,5″-tetrabrom-1,4-diphenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid. (Eingegangen am 22. 6. 1937.)

Wessely F. und *Schönol K.*, Zur Kenntnis des Chasmanthins. (Eingegangen am 1. 7. 1937.)

Wessely F., *Münster A.* und *Shiuh Wang*, Über das Verhalten von gesättigten Lactonen bei der katalytischen Hydrierung. (Eingegangen am 12. 7. 1937.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie" entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien.

Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien 1937:
14., 26. Oktober.

Soeben erschien:

Grundriß der anorganischen Chemie

Von

Prof. Dr. H. Remy, Hamburg

1937. XVI, 312 Seiten mit 31 Abbildungen

Preis RM 6.80, Lw. RM 8.80

Aus dem Vorwort: Dieses Buch will, von den einfachsten grundlegenden Tatsachen und Beobachtungen ausgehend, den Zugang zum Verständnis der der Chemie eigentümlichen Anschauungs- und Denkweise und zu einer klaren Erfassung ihrer Lehren eröffnen. Die hier gegebene Darstellung des Gebietes der anorganischen Chemie ist in der Behandlung der Einzeltatsachen so knapp wie möglich umrissen; dagegen werden ausführlich die allgemeinen Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten besprochen, da ein in die Tiefe gehendes Verständnis derselben heute für jeden unentbehrlich ist, der irgendwie von der Chemie auf wissenschaftlicher Basis Gebrauch macht.
Das Werk kann als Vorstufe für das zweibändige „Lehrbuch der anorganischen Chemie" desselben Autors angesehen werden, das einen großen Erfolg gehabt und besondere Anerkennung gefunden hat.

Aus dem Inhalt: 1. Kraft und Stoff. 2. Von der Luft und dem Feuer. 3. Wasser und Erde. 4. Atome, Molekeln, Ionen. 5. Die Halogene. 6. Die Gruppe des Schwefels. 7. Die Stickstoff-Phosphor-Gruppe. 8. Die Kohlenstoff-Silicium-Gruppe. 9. Die Gruppe der Alkalimetalle. 10. Die Gruppe der Erdakalimetalle. 11. Die Gruppe des Aluminiums. 12. Die Gruppe des Eisens. 13. Die Gruppe des Chroms. 14. Die Zinn-Blei-Gruppe. 15. Die Gruppe des Zinks. 16. Die halbedlen Metalle. 17. Die Edelmetalle. 18. Das periodische System der chemischen Elemente. 19. Die radioaktiven Elemente. 20. Atombau, Valenz, Kristallstruktur.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Soeben erschien:

Gegenwartsprobleme der Astronomie

Von Prof. Dr.

James H. Jeans, Dorking

1937 • 15 Seiten • Preis RM. 1.20

Die Schrift gibt den Inhalt eines Vortrages wieder, den der berühmte englische Astronom 1936 in Wien gehalten hat. In fesselnder, allgemeinverständlicher Weise werden dem Fernstehenden die gegenwärtigen Probleme der Astronomie und Astrophysik auseinandergesetzt, wobei sich zeigt, wie eng der Fortschritt der Astronomie mit dem der Physik verbunden ist. Im einzelnen behandelt Jeans die Ausdehnung des Sternensystems, die Masse der Sterne, ihre Entstehung aus den Nebeln, die verschiedenen Typen der Sternnebel, das galaktische und extragalaktische System, die Messung der Sterngeschwindigkeiten mit Hilfe des Dopplereffektes, usw. Es ist dem Verfasser trefflich gelungen, die Grundlagen der modernen Kosmogonie klarzulegen und durch geschickt ausgewählte Bilder dem Leser die unvorstellbare Größe des Universums im Gleichnis nahezubringen.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Hiezu ein Prospekt: „Der Chemie-Ingenieur" der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig